

Synthese und Methodenentwicklung für die Untersuchung der polychlorierten Terphenyle in der Umwelt

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

Zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

von Atmanto Heru Wibowo
aus Wonosobo/Indonesien

1. Referent : Prof. Dr. mult. Dr. h.c. Müfit Bahadır
2. Referent : Prof. Dr. Henning Hopf
eingereicht am : 21.07.2008
Disputation am : 24.09.2008

Druckjahr 2008

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich

Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h.c. Müfit Bahadır

für seine jederzeit gewährte freundliche Unterstützung und Hilfsbereitschaft danken.

Herrn Dr. Hubertus Wichmann danke ich für zahlreiche anregende Diskussionen und wertvolle Ratschläge.

Den Deutschen Akademischen Austausch Dienst (DAAD) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Herrn Dr. Grunenberg, Herrn Prof. Dr. Hopf, Frau Carjila, Herrn Prof. Dr. Ernst und Frau Flachsbarth danke ich für die angenehme Hilfsbereitschaft.

Weiterhin möchte ich noch Inga Homeier und Thomas Peiner bedanken.

Ferner gilt mein Dank meinen Arbeitskreiskollegen, Dr. Roland Vogt, Jakob Bania, Taher Sahlabji, Maren Ohnesorge, Katharina Heitmann und Christin Stechert.

	Seite
Tabellenverzeichnis	III
Abbildungsverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	VIII
1. Einleitung	1
1.1. Polychlorierte Terphenyle	1
1.2. Literaturangaben zur Synthese polychlorierter Terphenyle	4
1.2.1. Diazo-Kupplung.....	5
1.2.2. Suzuki-Kupplung	5
1.3. Bisherige Analytik von polychlorierten Terphenylen	10
1.4. Umweltverhalten und Toxikologie	19
1.5. Aufgabenstellung	23
2. Material und Methoden	26
2.1. Synthese	26
2.1.1. Materialien	26
2.1.2. Synthese von 1,4-Dibrom-2,5-dichlorbenzol aus 2,5-Dichlor-p-phenyldiamin nach Sandmeyer-Reaktion	27
2.1.3. Synthese von 2,2“,3,3“,5,5“-Hexachlor-m-terphenyl	28
2.1.4. Synthese von 2',3,3“,5,5',5“-Hexachlor-p-terphenyl und 2',3,3“,4,4“,5'-Hexachlor-p-terphenyl	29
2.1.5. Synthese von 2,2“,6,6“-Tetrachlor-p-terphenyl	31
2.1.6. Charakterisierung der hexachlorierten Terphenylen mit GC-FTIR.....	32
2.2. Analytik	34
2.1.1. Materialien	34
2.2.2. Probenvorbereitung für die PCT Analytik in Matrix	34
2.2.3. Alumuniumoxid Clean-up Verfahren	35
2.2.4. Kieselgel Clean-up Verfahren	35
2.2.5. Florisil Separationsverfahren	35
2.2.6. Geräte und Messparameter	36
2.2.7. Analytik-Schema von Terphenylen.....	37

3. Ergebnisse und Diskussion	39
3.1. Synthesen.....	39
3.1.1. Syntheseprodukte der Sandmeyer-Reaktion.....	39
3.1.2. Syntheseprodukte der Suzuki-Kupplung	40
2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl	41
2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl	44
2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl	47
2,2'',6,6''-Tetrachlor-p-terphenyl	50
3.1.3. Charakterisierung hexachlorierter Terphenyle mit GC-FTIR.....	51
3.2. Analytik: Methodenentwicklung zu analytischem Verfahren.....	59
3.2.1. Aluminiumoxid Clean-up.....	63
3.2.2. Kieselgel Clean-up.....	64
3.2.3. Florisil Clean-up.....	65
3.2.4. Vortest für die PCT Analytik ohne Matrix.....	68
3.2.5. Methodentest mit drei unterschiedlichen Matrices.....	68
Analysen mit Fettmatrix (Pflanzenöl).....	70
Analysen mit Kohlematrix.....	74
Analysen mit Bodenmatrix.....	77
 4. Zusammenfassung.....	 82
 5. Literaturverzeichnis.....	 84
 6. Anhang	

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

	Seite
Abb. 1: Die Grundstrukturen von ortho-, meta- und para-Terphenylen.....	1
Abb. 2: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Suzuki-Kupplung	6
Abb. 3a: Der erste Weg von Suzuki-Kupplung.....	7
Abb. 3b: Der zweite Weg von Suzuki-Kupplung.	7
Abb. 4: Weg 3 der Suzuki-Kupplung zur Herstellung von unsymmetrischen Terphenylen.....	8
Abb. 5: Terphenylprodukte durch Suzuki-Kupplung	9
Abb. 6: HRGC/HRMS Chromatogram und Kongenerenverteilung von Aroclor 5460	12
Abb. 7: Unterschiedliche Peakmuster von Aroclor 5460 (oben) und PCT in Thunfisch (unten) nach GC/ECD Messung	13
Abb. 8: Thermolyseprodukte des 2',3,3'',5,5''-Pentachlor-p-terphenyl (600 °C).....	15
Abb. 9: Mögliche weitere Thermolyseprodukte von 2',3,3'',5,5''-Pentachlor-p-terphenyl (450 °C)	16
Abb. 10: Schema eines Clean-up Verfahrens vor der PCDD/PCDF Quantifizierung.....	18
Abb. 11: PCT-Untersuchungsschema.....	25
Abb. 12: Reaktionsschema zur Bildung von 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol.....	27
Abb. 13: Reaktionsschema zur Bildung von 2,2'',3,3'',4,4''-Hexachlor-m-terphenyl.....	28
Abb. 14: Reaktionsschema zur Bildung von 2,3,3'',5,5'',5''-Hexachlor-m-terphenyl (erste Reaktionsgleichung) und 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl (zweite Reaktionsgleichung).....	29
Abb. 15: Reaktionsschema zur Bildung von 2,2'',6,6''-Tetrachlor-p-terphenyl.....	31
Abb. 16: Aufbau zur Synthese von PCT.....	33
Abb. 17: Zusammensetzung des Rohproduktes der Sandmeyer-Reaktion aus dem Edukt 2,5-Dichlor-p-benzoldianilin nach Identifizierung mit GC/MS.....	39
Abb. 18: Mechanismus der Sandmeyer-Reaktion	40
Abb. 19: Das allgemeine Produktsschema der Suzuki-Kupplung	41
Abb. 20: GC/MS-Spektrum des Rohproduktes einer Synthese von 2,3,5-Trichlorbenzolboronsäure und 1,3-Dibrombenzol.....	42
Abb. 21: Rohprodukte einer Synthese von 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl aus 2,3,5-Trichlorbenzolboronsäure und 1,3- Dibrombenzol nach Identifizierung mit GC/MS	43

Abb. 22:	Spektrendaten von 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl mit ¹ H-NMR (400 MHz) und ¹³ C-NMR (100 MHz).....	44
Abb. 23:	GC/MS-Spektrum des Rohrproduktes der Synthese von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl.....	45
Abb. 24:	Rohprodukte-Zusammensetzung nach der Synthese von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl nach Identifizierung mit GC/MS.....	46
Abb. 25:	Spektrendaten von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl mit ¹ H-NMR (400 MHz) und ¹³ C-NMR (100 MHz).....	47
Abb. 26:	GC/MS-Spektrum der Rohprodukte der Synthese des 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyls.....	47
Abb. 27:	Zusammensetzung des Rohproduktes der Synthese von 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl aus 2,3,5-Trichlorbenzolboronsäure und 1,3-Dibrombenzol nach Identifizierung mit GC/MS	48
Abb. 28:	Spektrendaten (¹ H-NMR und ¹³ C-NMR) von 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl	49
Abb. 29:	GC/MS Chromatogramm des Rohproduktes der Synthese von 2,2',2'',5, 5',5''-Hexachlor-p-terphenyl (oben) und Spektrum ,2',2'',5, 5',5''-Hexachlor-p-terphenyl (unten).....	50
Abb. 30:	Spektrendaten (¹ H-NMR und ¹³ C-NMR) von 2,2'',6,6''-Tetrachlor-p-terphenyl.....	51
Abb. 31:	IR Spektren von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl (oben: berechnet, unten: gemessen).....	52
Abb. 32:	IR Spektren von 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl (oben: berechnet, unten: gemessen).....	53
Abb. 33:	IR Spektren von 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl (oben: berechnet, unten: gemessen).....	53
Abb. 34:	IR Spektren von 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl (oben: berechnet, unten: gemessen).....	54
Abb. 35:	IR Spektren von 3,3'',4,4'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl (oben: berechnet, unten: gemessen).....	54
Abb. 36:	2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl.....	57
Abb. 37:	2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl.....	57
Abb. 38:	2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl.....	57
Abb. 39:	2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl.....	57
Abb. 40:	3,3'',4,4'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl.....	57
Abb. 41:	Drei unterschiedliche Isomere tetrachlorierter Terphenyle	59
Abb. 42:	PCT-Wiederfindungsraten nach Clean-up mit Aluminiumoxid B super-I	64

Abb. 43:	PCT-Wiederfindungsraten nach Clean-up mit Kieselgel.....	65
Abb. 44:	Vorversuch zur Auftrennung tetrachlorierter Terphenyle mit 23 g Florisil (2% Wasser). Lösungsmittel: Cyclohexan : DCM (99/1) für die 1-12 Fraktion und reines Dichlormethan für Fraktion 13.....	66
Abb. 45:	Trennungsmuster für 16 Terphenyle unter den Bedingungen: 23 g Florisil mit 2% Wasser. Lösungsmittel: Cyclohexan : DCM (99/1) und reines Dichlormethan (Fraktion 11)	68
Abb. 46:	Trennungsmuster von nicht-ortho-substituierten coplanaren Terphenylen in der zweiten Fraktion und ortho-substituierten coplanaren Terphenylen in der ersten Fraktion nach vier Clean-up Schritten ohne Matrix.....	69
Abb. 47:	GC/MS-Chromatogramm von Fraktion 1 (500 mL Cyclohexan : DCM (99/1)) im SIM-Modus nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil (Fettmatrix).....	71
Abb. 48:	GC/MS-Chromatogramm von Fraktion 2 (250 mL DCM) im SIM-Modus nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil (Fettmatrix).....	71
Abb. 49:	Florisil, Versuch 1: Wiederfindung der PCT in der ersten Fraktion (Cyclohexan : DCM (99 / 1) und der zweiten Fraktion (DCM) (Fettmatrix).....	72
Abb. 50:	Florisil, Versuch 2: Wiederfindung der PCT in der ersten Fraktion (Cyclohexan : DCM (99 / 1) und der zweiten Fraktion (DCM) (Fettmatrix).....	72
Abb. 51:	Florisil: Scanlauf von der ersten Fraktion (Cyclohexan : DCM (99 / 1)) (Pflanzenölmatrix).....	73
Abb. 52:	Florisil: Scanlauf von der zweiten Fraktion (DCM) (Pflanzenölmatrix).....	73
Abb. 53:	GC/MS-Chromatogramm von Fraktion 1 (500 mL Cyclohexan : DCM (99 / 1)) in SIM-Modus nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil (Kohlematrix)	74
Abb. 54:	GC/MS-Chromatogramm von Fraktion 2 (250 mL DCM) in SIM-Modus nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil (Kohlematrix).....	74
Abb. 55:	Florisil, Versuch 1: Wiederfindung der PCT in der ersten Fraktion (Cyclohexan : DCM (99 / 1) und der zweiten Fraktion (DCM) (Kohlematrix).....	75
Abb. 56:	Florisil, Versuch 2: Wiederfindung der PCT in der ersten Fraktion (Cyclohexan : DCM (99 / 1) und der zweiten Fraktion (DCM) (Kohlenmatrix).....	75
Abb. 57:	Florisil: Scanlauf von der ersten Fraktion (Cyclohexan : DCM (99 / 1)) (Kohlematrix).....	76
Abb. 58:	Florisil: Scanlauf von der zweiten Fraktion (DCM) (Kohlematrix).....	76
Abb. 59:	GC/MS-Chromatogramm von Fraktion 1 (500 mL Cyclohexan : DCM (99 / 1)) in SIM-Modus nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil (Bodenmatrix)	78

Abb. 60:	GC/MS-Chromatogramm von Fraktion 2 (250 mL DCM) in SIM-Modus nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil (Bodenmatrix).....	78
Abb. 61:	Florisil, Versuch 1: Wiederfindung der PCT in der ersten Fraktion (Cyclohexan : DCM (99 / 1) und der zweiten Fraktion (DCM) (Bodenmatrix).....	79
Abb. 62:	Florisil, Versuch 2: Wiederfindung der PCT in der ersten Fraktion (Cyclohexan : DCM (99 / 1) und der zweiten Fraktion (DCM) (Bodenmatrix).....	79
Abb. 63:	Florisil: Scanlauf von der ersten Fraktion (Cyclohexan : DCM (99 / 1)) (Bodenmatrix).....	80
Abb. 64:	Florisil: Scanlauf von der zweiten Fraktion (DCM) (Bodenmatrix).....	80

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

CAS	Chemical Abstracts Service
DCM	Dichlormethan
DIN	Deutsche Industrie-Norm
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
EI	Elektronenstoßionisation
exp	experimentell
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fourier Transformation
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HR	high resolution
LD ₅₀	letale Dosis; bezeichnet die im Tier- oder Pflanzentest von den Organismen aufgenommene Gesamtmenge (Dosis) eines Stoffes, die in 50% der Fälle während der Testzeit um Tod führt
M	Metall
m	meta
MLD	kleinste Menge von Stoffen, die tödliche Wirkung bei Lebewesen unter bestimmter Bedingungen verursachen
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
m/z	Masse/Ladung
o	ortho
OC	organischen Kohlenstoff
p	para
Pa	Pascal
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCT	polychlorierte Terphenyle

PCDD	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
P _{OW}	n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
PPh ₃	Triphenylphosphin
R	Alkyl
RT	Retentionszeit
SIR	Substrat-induzierte Atmung
TIC	Total Ion Chromatography
WHK max	maximale Speicherkapazität für Wasser

1. Einleitung

1.1. Polychlorierte Terphenyle

Polychlorierte Terphenyle (PCT) besitzen im Allgemeinen die chemische Formel $C_{18}H_{14-n}Cl_n$. Ihre drei aromatischen Ringe können unterschiedlich verknüpft sein, so dass ortho-, meta- und para Terphenyle existieren. Die Grundstruktur der Terphenyle und ihre Substitutions-Numerierung sind in Abbildung 1 gezeigt.

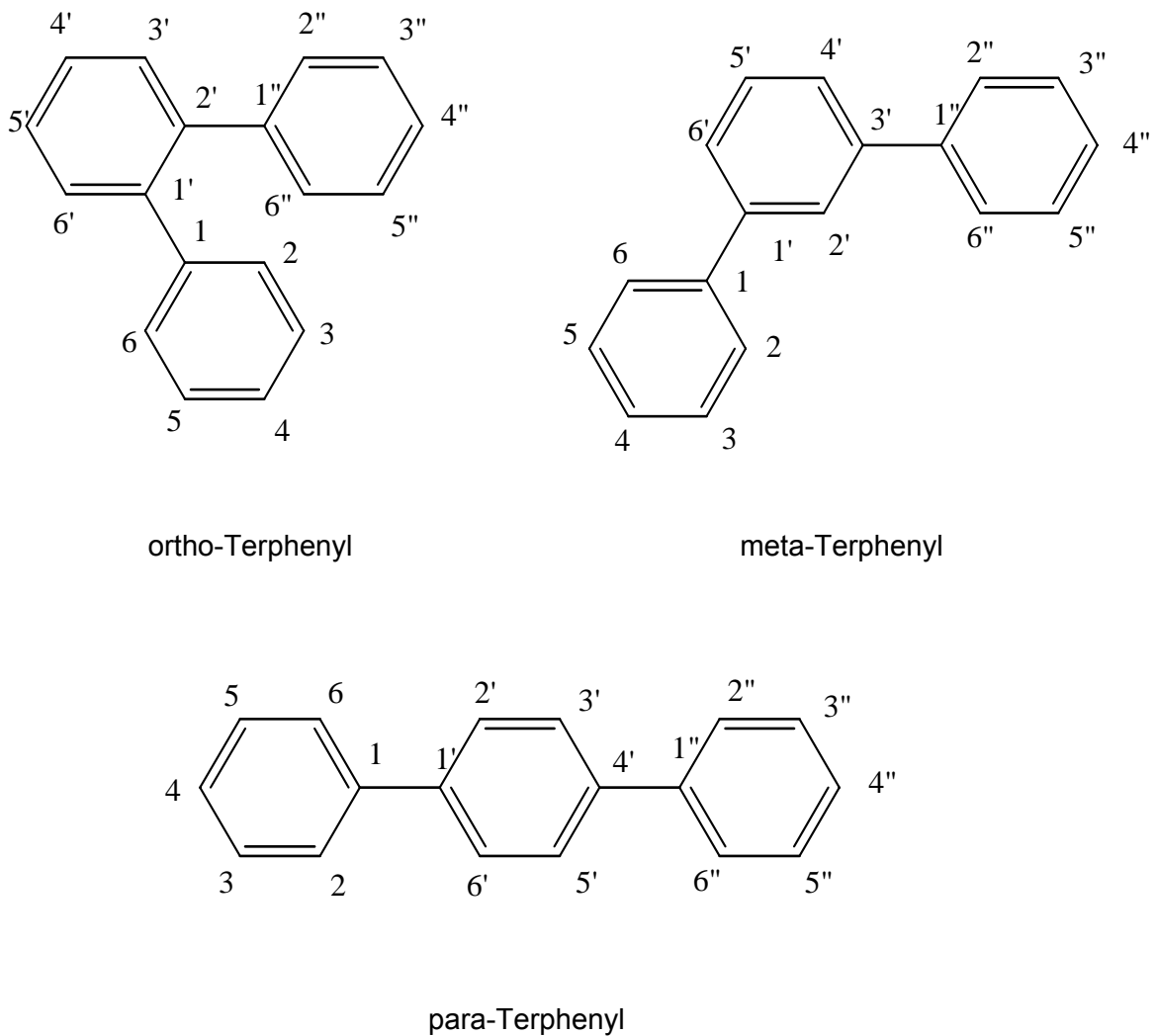


Abb. 1: Die Grundstrukturen von ortho-, meta- und para-Terphenylen

Aus den drei unterschiedlichen Verknüpfungen der Isomere ergeben sich grundsätzlich unterschiedliche Eigenschaften von ortho-, meta-, und para-Terphenylen. Die Eigenschaften der Terphenylisomere sind nach CAS (reg no: 26140-60-3) in der Tabelle 1 angegeben.

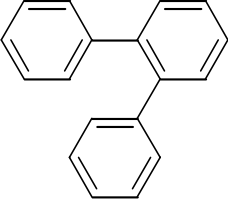
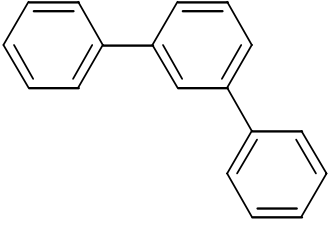

Tab. 1: Physikalische und chemische Eigenschaften der Terphenyl-Grundstrukturen nach CAS (reg no: 26140-60-3)

	<i>o</i> -Terphenyl	<i>m</i> -Terphenyl	<i>p</i> -Terphenyl	Mischung
Molekulargewicht	230,31	id	id	id
Schmelzpunkt/ Bereich	56,2 °C	87,5 °C	212,7 °C	60-145 °C
Siedepunkt/ Bereich	332 °C	365 °C	376 °C	10 % über 364 °C, 90 % über 418 °C
Dampfdruck	bei 25 °C: 2.5 x 10 ⁻⁵ kPa	bei 25 °C: 0.18 x 10 ⁻⁵ kPa		bei 149 °C: 0.16 x 10 ⁻² kPa
Flammpunkt (offen Schale)	163 °C	191 °C	207 °C	191 °C
Wasserlöslichkeit	unlöslich	unlöslich	unlöslich	0,11 mg/L
log P _{OW}	5,52 (berechnet)	5,52 (berechnet)	6,03 (exp) 5,52 (berechnet)	5,86

Id: identisch, exp: experimentell

Die Anzahl der chlorierbaren Positionen und die sich daraus ergebenden Substitutionsmuster sind groß, so dass bis zu 8.557 einzelne Kongenere möglich sind [Remberg et al., 1998]. Die Chlorsubstitution wirkt sich auf die Drehungsfreiheit des aromatischen Ring aus. Nicht ortho-chlorierte Terphenyle (*p*- und *m*-Terphenyle) können eine co-planare Struktur einnehmen. Es sind 138 Kongenere nicht in ortho-Position durch Chlor substituiert. Die Tabelle 2 zeigt die Verteilung aller nicht-ortho substitutierter Terphenyle.

Tab. 2: Anzahl aller nicht-ortho substituerter Terphenyle nach Remberg et al. (1998)

Grundgerüst von Kongeneren	Chlorierungsgrad								Summe
	Cl ₁	Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈	
	3	10	15	20	15	10	3	1	77
	3	7	10	10	7	3	1	-	41
	2	5	5	5	2	1	-	-	20
									138

PCT liegen im Allgemeinen als gelber Feststoff vor und sie haben sehr niedrige Leitfähigkeiten, hohe Resistenz gegen thermische Belastung, kaum Wasserlöslichkeit, Löslichkeit in verschiedenartigen organischen Lösungsmitteln und Ölen, Beständigkeit gegen korrosive Chemikalien wie zum Beispiel Basen und starke Säure, thermische Stabilität und sie sind schwer entflammbar [Filyk, 2004]. Wegen ihrer Eigenschaften wurden sie industriell genutzt. Grundsätzlich sind PCT als chlorierte aromatische Substanzen mit ähnlicher Struktur, Eigenschaften, und gleichen Anwendungen wie PCB klassifiziert. Sie sind daher z.B. in Hydraulikflüssigkeiten, elektrischen Anlagen wie Transformatoren, Dichtungsmitteln, Lacken, Klebstoffen wegen ihrer guten elektrischen Eigenschaften und ihrer Flammresistenz verwendet worden [Galceran et al., 1993]. Weiterhin wurden sie zum Beispiel als Weichmacher, als Papierbeschichtung, in Druckfarben, als Dampfminderer für

Insektizide, als Imprägniermittel in Kabelbeschichtungen und Gussmitteln in der Zahnherstellung und Bekleidungschmuck sowie im Flugzeugbau eingesetzt [Filyk, 2004].

PCT wurde in vielen verschiedenen Bereichen, ähnlich wie PCB verwendet, so dass ihre Freisetzung als potentielle Umweltgefahr in verschiedene Umweltkompartimenten betrachtet werden sollte. PCT sind überwiegend in offenen System eingesetzt worden, wie zum Beispiel Schmierstoffen und Kühltölen. Deshalb konnten PCT in vielen verschiedenen Umweltmatrices nachgewiesen werden, wie z.B. Wasser, Sedimenten, Böden, Ölabfällen und anderen Abfällen, in Lebewesen wie Vögel und aquatische Organismen. Die Belastung von Lebensmitteln und Lebensmittelverpackungen ist ebenso möglich, so dass dadurch ein direkter Kontakt zum Menschen verursacht wird [Remberg et al., 1998]. Im Vergleich zu den umfangreichen Untersuchungen und Publikationen über PCB sind die Informationen über die Zusammensetzung und Verteilung der PCT in der Umwelt sehr begrenzt [Santos et al., 1996].

1.2. Literaturangaben zur Synthese polychlorierter Terphenyle

Die Herstellung polychlorierter Terphenyle ist im wesentlichen ähnlich der Biarylbindung mittels Kupplungsreaktion. Das Prinzip der Bildung ist eine Verknüpfung von zwei aromatisch gebundenen Kohlenstoffatomen für Biphenyl und von vier für Terphenyl. Mit dieser Methode wurden PCB und ihre Metaboliten wie zum Beispiel Hydroxybiaryl seit einigen Jahren bereits synthetisiert. Zu Beginn der 60er Jahre des vorigen Jahrhunderts wurden zu dieser Biarylbindung Reaktionsrouten nach Ullman und Cadogan eingesetzt. Das Prinzip der Methode von Ullman ist eine Kondensationsreaktion, wobei zwei Arylhalogenide durch die Anwesenheit von Kupfer und die Beseitigung von Kupferhalogenid zu Biaryl verbunden werden [Fanta, 1974]. Eine andere Methode zur Biarylbindung ist mittels freier Radikale wie Arylradikale möglich. Es wird Primäramin in einer Form von Azo- und Diazoderivat oder Carboxylsäure eingesetzt [Cadogan, 1962]. Ein tetrachloriertes Kongener, 3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl ist, von Nakatsu, et al. (1982) auf diese Weise bereits synthetisiert worden. Die Synthese wurde mittels Diassoziaton von 3,3'-Dichlorbenzidin, gefolgt von der Chlorierung mit Kupferchlorid und Salzsäure durchgeführt. Zu Beginn der 80er Jahre wurde die Methode von Suzuki zur Biarylbindung von Organometalreagenz mit Arylhaliden, die Suzuki-Kupplung, vorgestellt [Miyaura et al., 1981]. Auf der hier beschriebenen Synthese können weitere Synthesen aufgebaut werden. Einige Organometalreagenzien eignen sich für ähnliche Kreuzkupplungsreaktionen, aber Organoboronsäure wurde am häufigsten benutzt. Als Reagenz ist Organoboronsäure aus mehreren Gründen geeignet. Sie zeichnet sich generell durch thermische Stabilität und Inertheit gegenüber Wasser und Sauerstoff aus, so

dass man zu ihrer Nutzung keine besondere Vorsorge braucht [Miura and Suzuki, 1995]. Palladium-(0)-Katalysatoren können zur Kreuzkupplungsreaktion eingesetzt werden. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ist im Vergleich zu anderen Katalysatoren wie zum Beispiel $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_3$, und PPh_3 am meisten benutzt worden. Bei der Methode der Suzuki-Kupplung handelt es sich generell um einen katalytischen Zyklus einer Kreuzkupplungsreaktion, in dem eine Reihenfolge von Oxidation, Addition, Transmetallierung und reduktiver Elimination stattfinden [Miura and Suzuki, 1995]. Die chlorierten Biphenyle und ihre Metabolite wurden mittels Suzuki-Kupplung von Lehmler und Robertson (2001a und 2001b) synthetisiert. Das Prinzip der Suzuki-Kupplung ist die Verknüpfungsreaktion von C-C-Bindungen, wobei eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von Organoboronsäuren und halogenierten Aromaten stattfindet. In dieser Reaktion wird Boronsäure zunächst mit der Base aktiviert. Der allgemeine Reaktionsmechanismus der Suzuki-Kupplung ist in Abbildung 2 gezeigt [Miura and Suzuki, 1995].

1.2.1. Diazo-Kupplung

Der erste Syntheserversuch zur Terphenylherstellung wurde von Chittim et al. (1977) durchgeführt. Dadurch wurden 22 Terphenylkongenere synthetisiert. Die Umsetzung von Biphenylamin mit einem im Überschuss eingesetzten symmetrischen Chlorbenzol ergab ein einfach chloriertes Terphenyl. Außerdem wurden durch Reaktion mit unsymmetrischem Chlorbenzol Mischprodukte erzeugt. Ein unsymmetrisches Produkt durch diese Reaktion ist beispielweise 4-Chloro-p-Terphenyl, das mit dem kommerziell erhältlichen 4-Nitro-p-Terphenyl erhalten wurde [Chittim et al., 1977].

1.2.2. Suzuki-Kupplung

Die Suzuki-Kupplung zur Terphenylsynthese hat ein ähnliches Prinzip wie das der Biphenylbildung. Die Verknüpfung von drei Aromatenedukten findet mittels einer Reaktion von Abgangsgruppen der Phenylboronsäure und entweder bromiertem oder iodiertem Benzol statt. Durch ausgewählte Abgangsgruppen ist ein selektives Produkt in dieser Reaktion möglich. Die Herstellung symmetrischer chlorierter Terphenyle konnte mit der Suzuki-Kupplung auf zwei Wegen durchgeführt werden. Der erste Weg ist die Einsetzung einer (chlorierten) Diboronphenylsäure als Edukt und (chloriertem) Brombenzol (Abb. 3a). Der zweite Weg ist die Einsetzung von Dibrombenzol statt Diboronphenylsäure, und ebenso die Einsetzung von (chlorierter) Boronphenylsäure statt (chloriertem) Brombenzol (Abb. 3b).

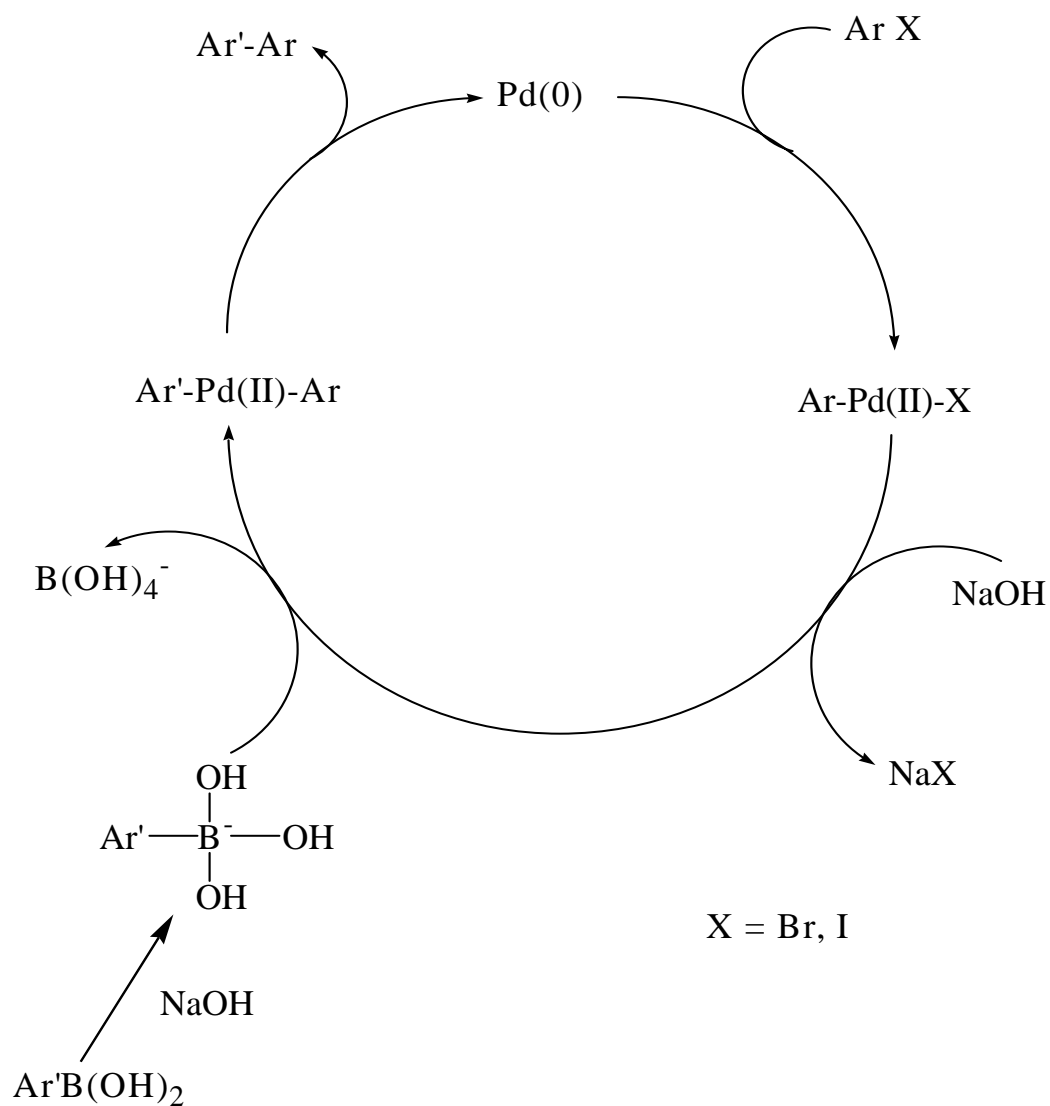


Abb. 2: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Suzuki-Kupplung [<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/suzuki-coupling.shtml>]

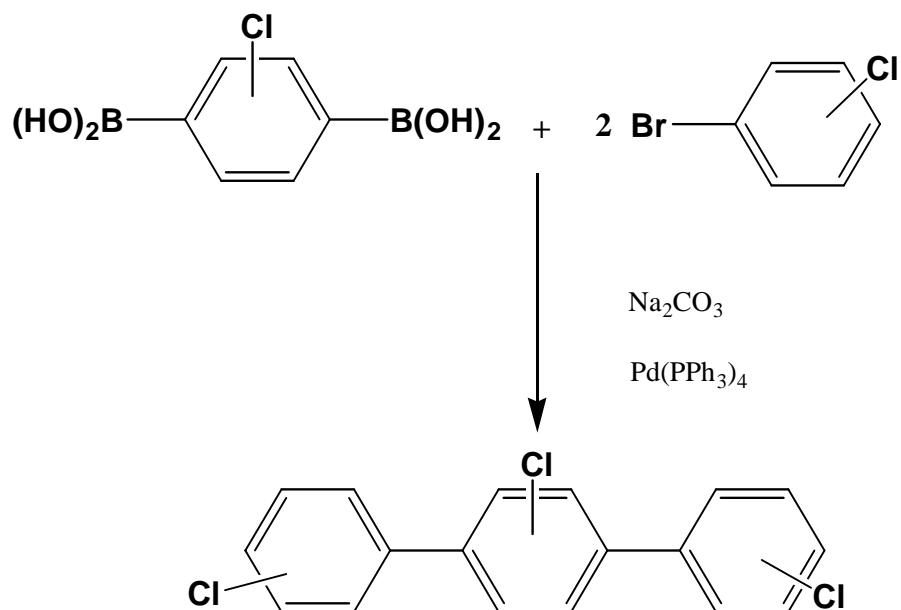


Abb. 3a: Der erste Weg von Suzuki-Kupplung

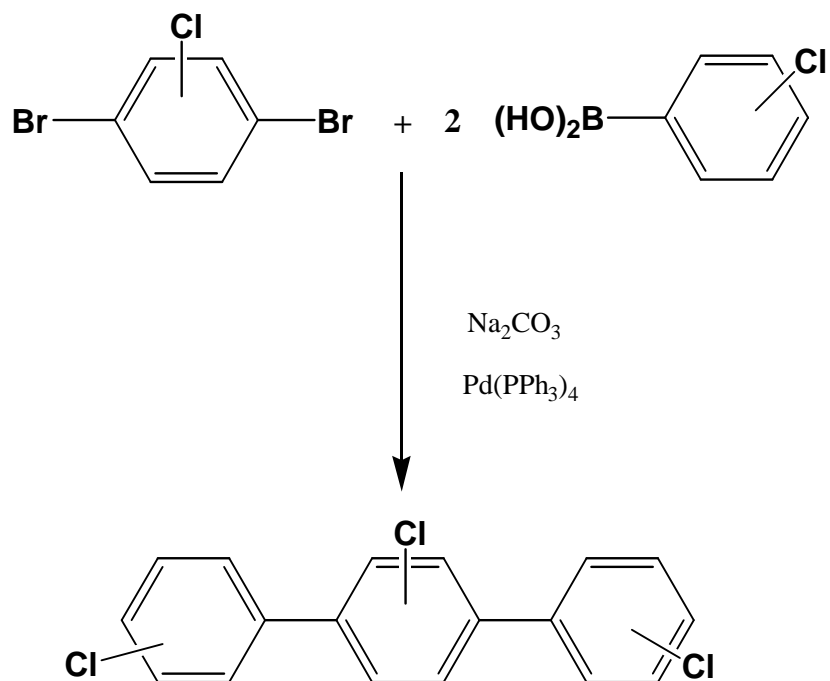


Abb. 3b: Der zweite Weg von Suzuki-Kupplung

Unsymmetrische chlorierte Terphenyle konnten durch eine Reaktion von entweder Diboronphenylsäure mit zwei unterschiedlichen chlorierten Benzolen oder Dibromphenyl mit zwei unterschiedlichen Boronphenylsäuren erzeugt werden. Abbildung 4 zeigt als Beispiel die Herstellung der unsymmetrischen Terphenylprodukte.

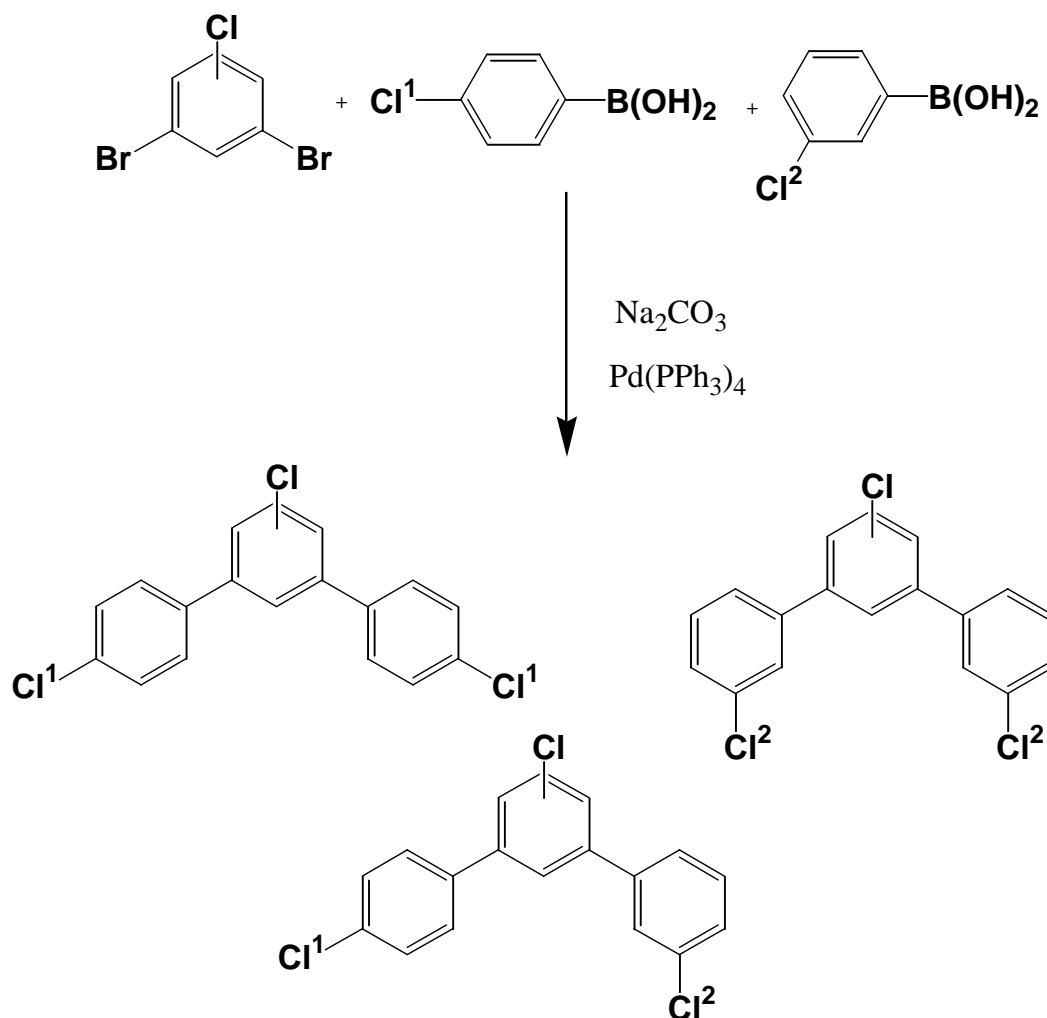
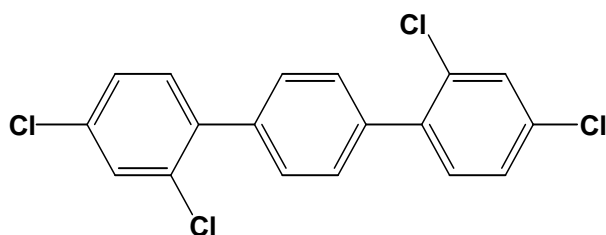
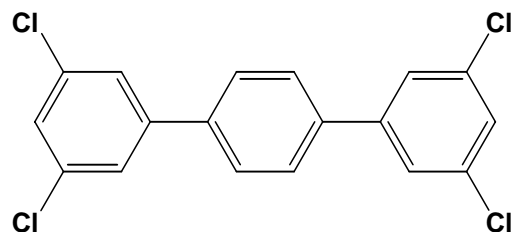


Abb. 4: Der dritte Weg von Suzuki-Kupplung zur Herstellung von unsymmetrischen Terphenylen

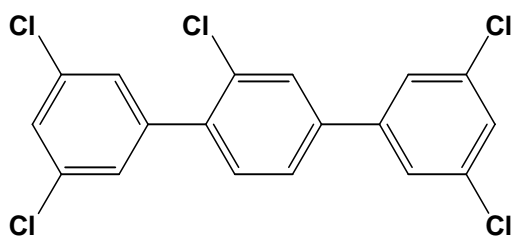
Die Anwendung der Suzuki-Kupplung zur Synthese polychlorierter Terphenyle erfolgte zuerst von Bahadir et al. (2003). Einige Kongenere mit unterschiedlichem Substitutionsmuster; p-PCT (3,3',5,5'-tetrachloro-, 2,2',4,4'-tetrachloro-, 2',3,3',5,5'-pentachloro-), m-PCT (3,3',5,5'-tetrachloro-) und o-PCT (3,3',5,5'-tetrachloro-) wurden mit Hilfe dieser Methode bereits synthetisiert. Die Syntheseprodukte werden in der Abbildung 5 gezeigt:



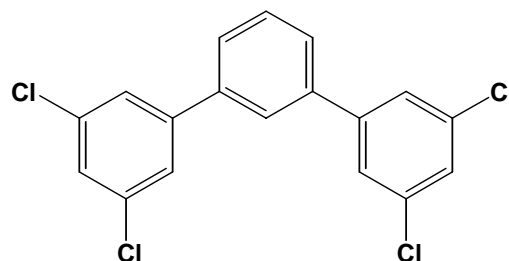
2,2',4,4'-Tetrachlor-p-terphenyl



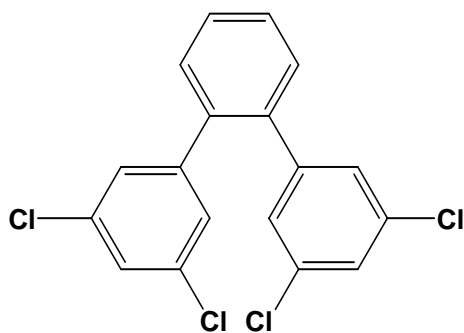
3,3',5,5'-Tetrachlor-p-terphenyl



2,3,3',5,5'-Pentachlor-p-terphenyl



3,3',5,5'-Tetrachlor-m-terphenyl



3,3',5,5'-Tetrachlor-o-terphenyl

Abb. 5: Terphenylprodukte durch Suzuki-Kupplung [Bahadir et al., 2003]

Dieselbe Kupplungsmethode wurde ebenfalls zur Synthese bestimmter PCT-Strukturen von Hopf et al. (2007) verwendet. Die erzeugten Produkte sind 3,3'-Dichlor-m-terphenyl, 2,2',4,4'-Tetrachlor-m-terphenyl, 2,2',5,5'-Tetrachlor-m-terphenyl, 3,3',4,4'-Tetrachlor-m-terphenyl, 3,3',4,4',5'-Pentachlor-m-terphenyl und 2,3',4,4',5'-Pentachlor-m-terphenyl. Außer dem tetradecachlorierten Terphenyl ist die Herstellung von Terphenylen bis heute nur im

Bereich niedriger Chlorierungsgrade durchgeführt worden. Zur Quantifizierung der PCT in der Umwelt werden allerdings auch Kongenere mit höherem Chlorierungsgrad als Standards benötigt. Ebenso könnte der Gebrauch der höher chlorierten Terphenyle zur Quantifizierung mit besserer Genauigkeit beitragen.

1.3. Bisherige Analytik von polychlorierten Terphenylen

Polychlorierte Terphenyle sind anthropogenen Ursprungs und sie wurden unter verschiedenen Handelsnamen hergestellt, wie zum Beispiel Aroclor (Monsanto Co., USA), Kanechlor C (Japan), Leromoll und Clophen (Bayer, Deutschland), Cloresill (Caffaro, Italien), Electrophenyl T-60 und Phenoclor (Prodelec, France) und Terphenyl Chlore T-60 (unbekannt) (Fernández et al., 1998). Wegen der Ähnlichkeit ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften mit polychlorierten Biphenylen wurden die PCT in dem gleichen Einsatzbereich wie PCB verwendet. Wenn PCT in die Umwelt gelangen, reichern sie sich in verschiedenen Matrices an, in denen sie bereits nachgewiesen werden konnten. Sie sind so, wie in der Literatur beschrieben, im Wasser, Boden, Sedimenten, Austern, Muscheln, Krabben, Aalen, Fischen, Hühnerei und menschlichem Gewebe gefunden worden. Einige PCT-Messungen in einigen Matrices sind als Beispiel in der Tabelle 3 gezeigt.

Tab. 3: Liste der einigen Untersuchungen von unterschiedlichen Umweltmatrices

Autoren	Matrices	Methode zur Bestimmung
Hale et al. (1990)	Biota und Sediment	GC (ECD), DB 5
Wingender et al. (1984)	Luftprobe	GC (ECD), DB 5
Gallagher et al. (1993)	Aquatische Biota	GC (ECD), DB 5
Seidel et al. (1996)	Staub im Schulraum	GC (ECD), DB 17
Watanabe et al. (1980)	Gewebeproben, Krankenhaus in Osaka	Gepackte Säule (ECD)
Jan et al. (1978)	Huhn (Ei und Gewebe)	Gepackte Säule (ECD)
Gonzalez-Barros et al. (2000)	Schweineleber	GC (ECD/FID) RSL-2000

Fortsetzung Tab. 3

Autoren	Matrices	Methode zur Bestimmung
Addison et al. (1972)	Gewebe von Fisch	Gepackte Säule (ECD)
Fernandez et al. (1998)	Aquatische Biota	HRGC (ECD/HRMS), DB 5
Pagano et al. (1999)	Schlamm	GC(EI/MS)
Pineiro et al. (1996)	Muschel	GC (ECD)
Galceran et al. (1993)	Muschel	HRGC (ECD), DB 5
Wester und de Boer (1970)	Biota und Sediment	GC (MS), CP-Sil
Sosa-Lucero et al. (1973)	Maus	Gepackte Säule (ECD)
Hassel und Holmes (1977)	Vögel	Gepackte Säule (ECD)
Santos et al. (1996)	Aquatische Biota	HRGC (MS), DB 5
De Kok et al. (1982)	Papier	Gepackte Säule (ECD) und HPLC

Zwischen ca. 1970 und 1990 wurden die PCT Bestimmungen mit gepackten GC/Säulen durchgeführt, wobei für die Quantifizierung die gemessene gesamte Peakfläche der PCT in der Umweltprobe mit einer technischen PCT-Mischung verglichen wurde. Dieses Verfahren führte allerdings aufgrund des Unterschieds zwischen den PCT Mustern in der technischen Mischung und den Realproben als auch den Unterschieden zwischen den Responsfaktoren der PCT zu erheblichen Fehlern [de Boer, 1999]. Es fehlt die Information über Kongenerenmuster und Chlorierungsgrade der meisten Mischstandards und die Eigenschaften individueller PCT Kongenere, wobei auch von Toxizitätsunterschieden auszugehen ist. Für PCT Messungen wird derzeit Gaschromatographie mit Kapillarsäule verbunden mit Elektroneneinfangdetektor (ECD) oder Massenspektrometrie (MS) am häufigsten verwendet. Bis heute ist eine zuverlässige Methode zur PCT Quantifizierung, vergleichbar der zur PCB Quantifizierung, noch nicht verfügbar. Die wesentlichen Gründe sind der Mangel an PCT-Standards und die großen Zahl an Kongeneren. Daraus resultiert die Schwierigkeit einer Quantifizierung von PCT mit Gaschromatographie.

Bei fast allen PCT-Quantifizierungen mit Gaschromatographie wurden bisher Mischstandards von Aroclor 5442 und Aroclor 5460 verwendet. Die Homologenverteilung der PCT in dem Mischstandard Aroclor 5460 wurde näherungsweise mit HRGC/HRMS von Fernandez et al. (1998) identifiziert. Ebenso wurde die Untersuchung der PCT Verteilung von kommerziellen Mischungen beziehungsweise Aroclor 5432, und Aroclor 5460 mit HRGC/MS von Galceran et al. (1996) durchgeführt.

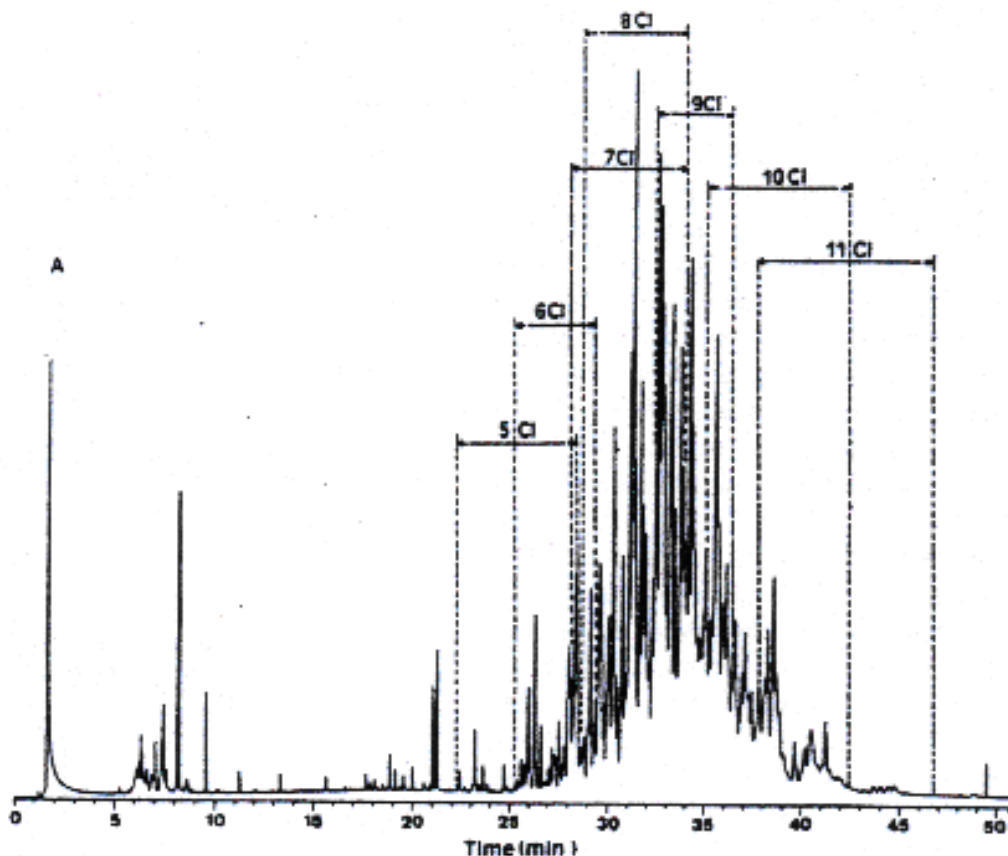


Abb. 6: HRGC/HRMS Chromatogram und Kongenerenverteilung von Aroclor 5460 [Galceran et al., 1996]

Abb. 6 zeigt, dass Aroclor 5460 aus unterschiedlichen Isomergruppen besteht, wobei ihre Zusammensetzung überwiegend aus fünf bis elf Chlorierungsgraden gebildet wird. Dieses Aroclor wird seit einigen Jahren zur Quantifizierung in Realprobe als Standard verwendet. Am meisten werden Aroclor 5442 und Aroclor 5460 zur Quantifizierung von PCT als Standard-Referenz eingesetzt. Des Verteilungsmuster von Aroclor 5460 ist anders als das vom Aroclor 5442. Ausserdem ist die Elutionszeit der beiden bei einer Messung mit GC/ECD unterschiedlich. Der Grund dafür ist, dass die beiden einen unterschiedlichen Chlorgehalt haben. Aroclor 5442 besteht hauptsächlich aus tetra- und pentachlorierten Terphenylen,

aber Aroclor 5460 aus octa- und nonachlorierten Terphenylen [Seidel et al., 1996]. Die andere Schwierigkeit der Anwendung von Aroclor ist, dass das Peakmuster zwischen Probe und Aroclor-Standard sehr häufig unterschiedlich ist. Es wird der vom Peakmuster der ähnlichere kommerzielle Standard zu einer Quantifizierung eingesetzt. Unterschiedliche Peakmuster von Chromatogrammustern von Aroclor 5460 und Thunfisch als Beispiel bei GC/ECD Messung in Abbildung 7 ist von Fernandez et al. (1998) gezeigt.

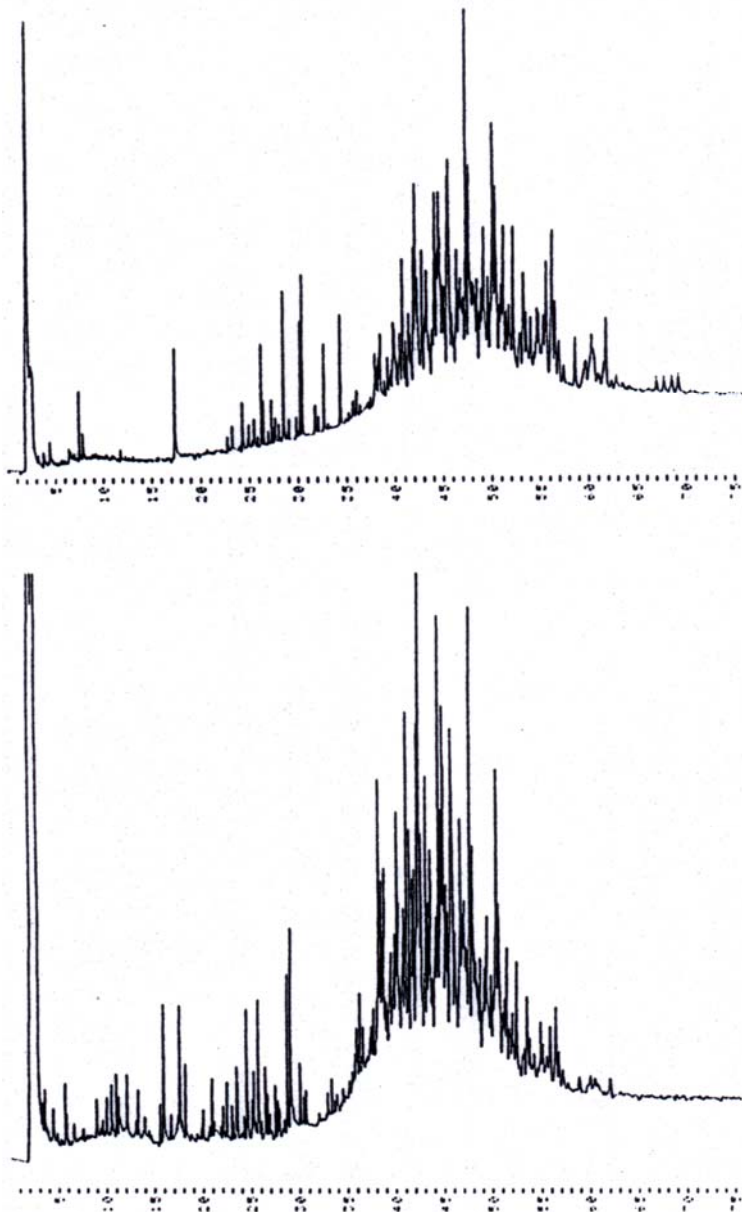


Abb. 7: Unterschiedliche Peakmuster von Aroclor 5460 (oben) und PCT in Thunfisch (unten) nach GC/ECD Messung [Fernandez et al., 1998].

Zwei unterschiedliche Peakmuster so wie von Aroclor 5460 und von PCT in Thunfisch werden zur PCT-Quantifizierung mit einem Peakvergleich trotzdem bis heute verwendet. Dies führt zu großen Messfehlern. Ein Versuch zur Erkennung der Homologverteilung von Biotaprobe, d.h. Muscheln, Klaffmuscheln, Thunfisch, Lachs, im Vergleich zu Aroclor 5460, wird in Tabelle 4 gezeigt.

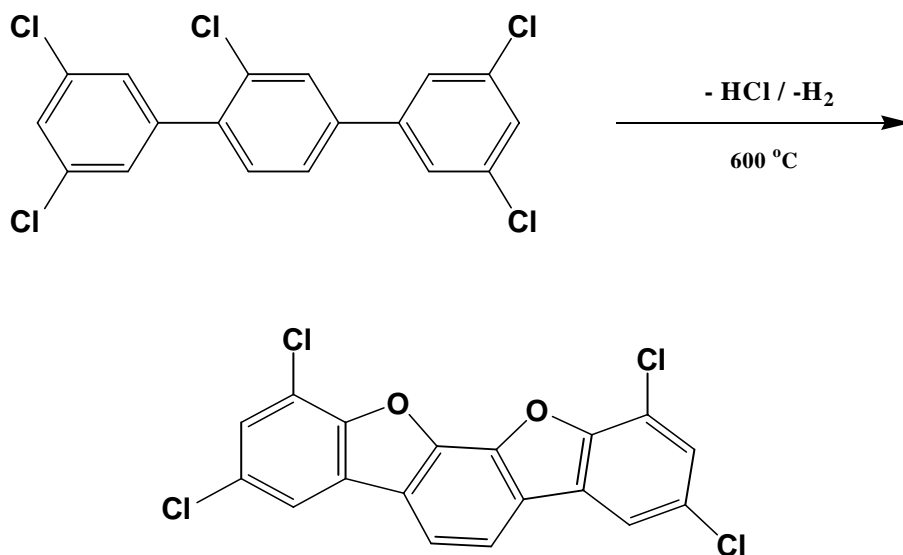
Tab. 4: PCT-Homologenverteilungen in Umweltproben in (%) verglichen Aroclor 5460 nach Fernandez et al. (1998)

Homologen	Zusammensetzung (%)				
	Aroclor 5460	Muscheln	Klaffmuscheln	Thunfisch	Lachs
Hexa-CT	-	1,2	-	0,2	0,3
Hepta-CT	7,8	10,4	4,1	15,7	15,1
Octa-CT	28,2	44,2	32,9	48,4	42,3
Nona-CT	42,3	33,9	40,1	28,8	29,6
Deca-CT	17,7	8,3	19,3	6,2	9,5
Undeca-CT	3,2	2,0	3,5	0,5	2,4

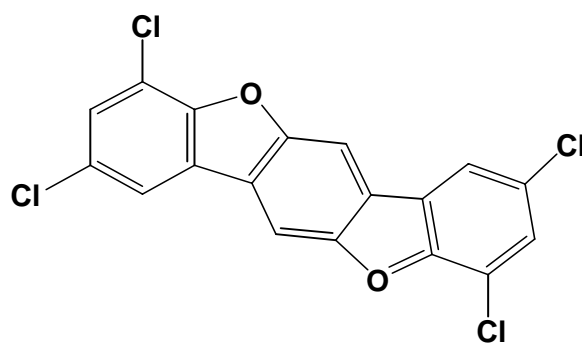
Aroclor 5460 als PCT-Standard hat eine abweichende Homologenverteilung (%) im Vergleich zu allen Biotaprobe (siehe Tab. 4). Prozentual überwiegen octachlorierte Terphenyle in Muscheln, Thunfisch, Lachs und nonachlorierte Terphenyle in Aroclor 5460 und Klaffmuscheln. Zur Quantifizierung wird bis heute nur der Vergleich von gesamt peakflächen von Aroclor-Standard und jeder Probe verwendet. Versuche zur Verbesserung der PCT-Messungen wurden zumeist mit HRGC/HRMS [Caixach et al. (1994), Santos et al. (1996), Wester et al. (1996)] durchgeführt. Das Ziel ist eine gute Auftrennung von Mischstandard-Aroclor und PCT in der Matrices und Identifizierung der Kongenere in der Mischstandards.

Die folgende Hitzeeinwirkung auf PCT wurde von Pieper, et al. (2003) durch Thermolyseversuche mit einigen Einzelsubstanzen bereits untersucht. Die Thermolysen wurden unter unterschiedlichen Bedingungen mit einzelnen Kongeneren und einem technischen Gemisch durchgeführt. Der Reaktionsprozess wurde durch die thermische Anregung ausgelöst. PCDF wurden durch intramolekulare Zyklisierung voraussichtlich aus PCT gebildet, wobei eine Umlagerung von Chloratomen einhergehend mit dem Verlust von

HCl oder H₂ im Versuch-Ofen stattgefunden hat. Auch bildeten sich Produkte mit zwei Etherbrücken, wie in Abb. 8 dargestellt.



(2,4,7,9-Tetrachlor)-Benzo 1,2-b:3,4-b'-bis-benzofurane



(2,4,8,10-Tetrachlor)-Benzo 1,2-b:4,5-b'-bis-benzofurane

Abb. 8: Thermolyseprodukte des 2',3,3',5,5'-Pentachlor-p-terphenyls (600 °C)

Bei Thermolysen des Kongeners 2',3,3',5,5'-Pentachlor-p-terphenyl in Ampullen entstanden chlorierte Biphenyle, chlorierte Terphenyle und chlorierte Benzole. Die in Abb. 9 gezeigten Strukturen mit einer Etherbrücke sind möglicherweise ebenfalls Produkte dieser Thermolysen in Ampullen bei 450 °C [Pieper et al., 2003].

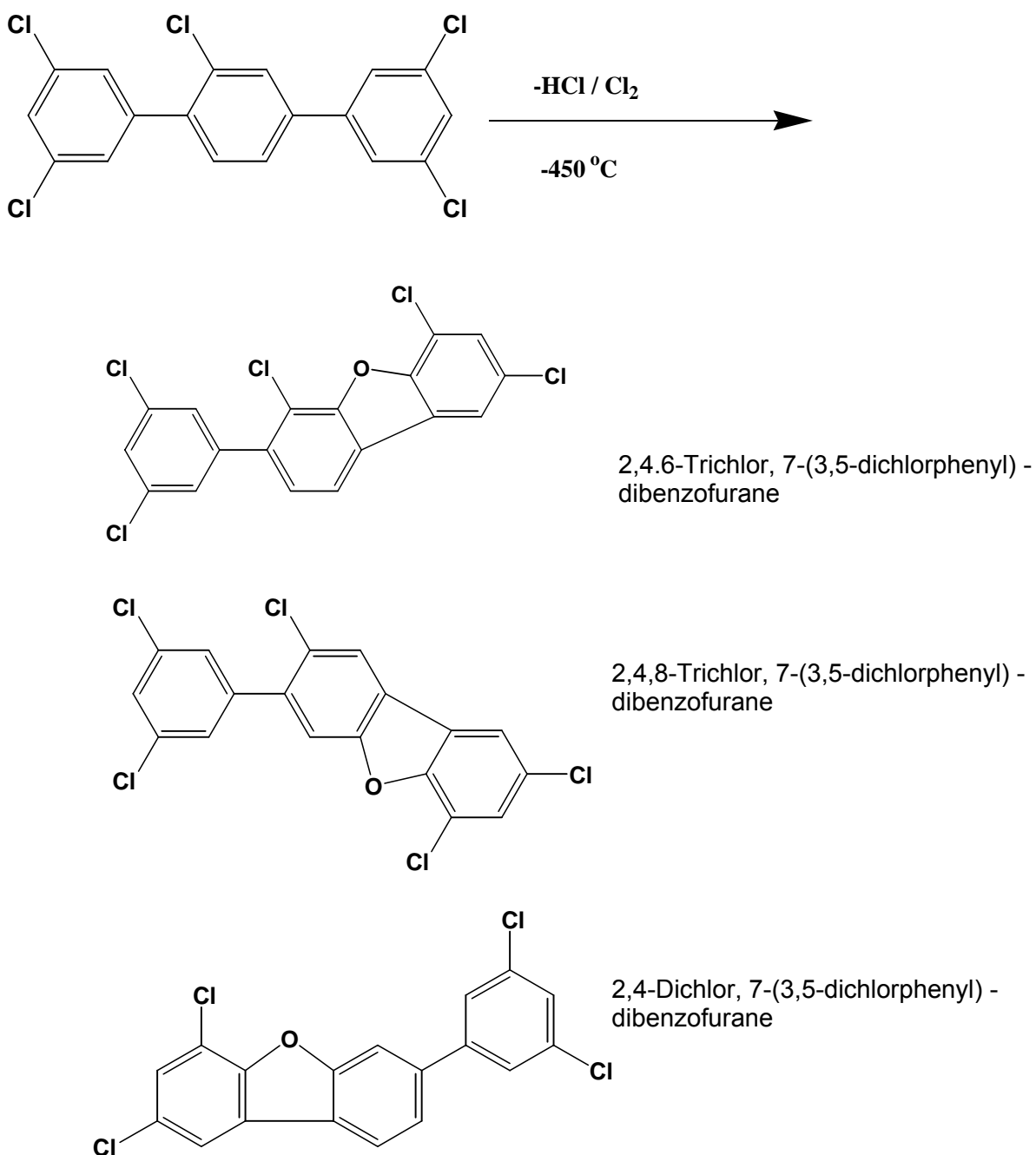
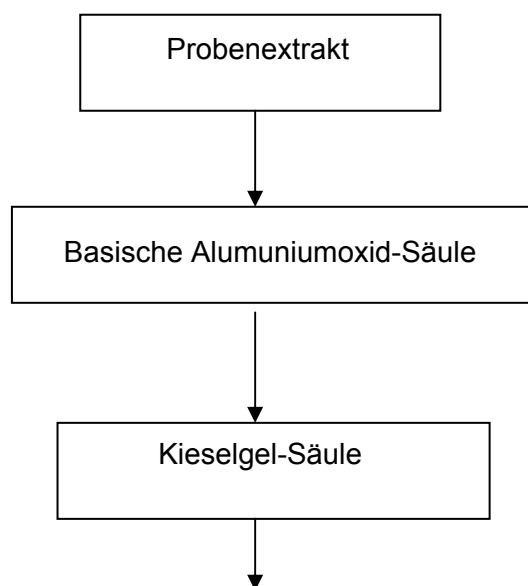


Abb. 9: Mögliche weitere Thermolyseprodukte des 2',3,3',5,5'-Pentachlor-p-terphenyls (450 °C)

Ein Clean-up Verfahren zur Entfernung störender Matrix vor der Messung mit GC/MS wird benötigt. Dieses Verfahren wird normalerweise zur Analytik von organischen Schadstoffen wie zum Beispiel PAK, PCDD, und PCDF eingesetzt. Jede Matrix von Umweltproben hat unterschiedliche Störeinflüsse auf die Quantifizierung. Ein passendes Clean-up Verfahren zur Analytik in einer Matrix ist sehr entscheidend, damit die Quantifizierung beispielsweise von PCDD und PCDF zum Erfolg kommt. Das gilt ebenfalls für die Analytik der PCT. Die PCT in den Matrices sollten durch Clean-up ohne Verlust quantifiziert werden. Bis heute sind einige Methoden bereits eingesetzt. Methoden mit GPC [Gallagher et al. (1993), Hale et al. (1990)] oder Säulenchromatographie mit Adsorbentien wie Aluminium [De Kok et al. (1982), Hassell und Holmes et al. (1977)] und Florisil [Addison et al. (1972), Onuska et al. (1990), Gonzalez-Barros et al. (2000), Hale et al. (1990), Gallagher et al. (1993), Galceran et al. (1993), Pineiro et al. (1996), Pagano et al. (1999), Winginder und Williams (1984), Fernandez et al. (1998), Sosa-Lucero et al. (1973)] oder Kieselgel [Hassell und Holmes et al. (1977), Gonzales-Barros et al. (2000), Korytář et al. (2005)] werden verwendet. Ähnlich wie beim Clean-up für Dioxine wird eine gute Strategie für die PCT benötigt, damit die Zielsubstanzen von störenden Substanzen in einer Matrix aufgetrennt werden können. Eine Reihenfolge von Clean-up Verfahren zur Quantifizierung von PCDD/PCDF in Brandrückständen mit unterschiedlichen Adsorbentien von basischem Aluminiumoxid, verschiedenen Kieselgelen, und basischem Mini-Aluminiumoxidsäule mit passender Säulenchromatographie und Lösungsmitteln wurde bereits von Hagenmeier et al. (1987) vor der Quantifizierung verwendet. Dies Verfahrenschema ist im Bild 10 gezeigt.



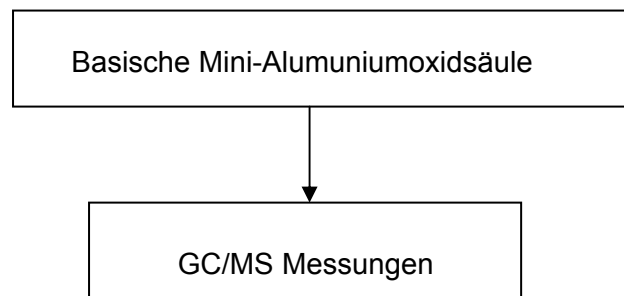


Abb. 10: Schema eines Clean-up Verfahrens vor der PCDD/PCDF Quantifizierung

Zur Analytik von halogenierten Dioxine/Furane (PXDD/F) (siehe Abb. 10) ist eine gemischte Kieselgelsäule erforderlich. Die Kieselgelsäule besteht üblicherweise aus einer basischen Schicht und einer sauren Schicht. Die gemischte Kieselgelsäule erlaubt die Abtrennung organischer, oxidierbarer oder sulfonierbarer Matrixbestandteile und Störsubstanzen. Eine Abtrennung anderer Matrixbestandteile (z.B. Carbonsäuren) durch die basische Schicht der gemischten Kieselgelsäule ist in diesem Analytikschritt möglich. In diesem Verfahren wird ein konsekutives Säulenverfahren eingesetzt. Alumuniumoxidsäule wird im Allgemein zur Abtrennung von abtrennbaren polykondensation aromatischen Kohlenwasserstoffe in Matrixbestandteile verwendet [Ebert, 1998]. Ein Versuch mit passandem Clean-up Verfahren könnte zu einer größeren Genaukeit der Messung oder zu einer ausgewählten PCT-Fraktion in der Messung führen. Drei unterschiedliche Adsorbentien, d.h. Aluminiumoxid, Kieselgel und Florisil, wurden von Gonzalez-Barros et al. (2000) für Clean-up Verfahren für aliphatische Kohlenstoffe, PCB und PCT ausprobiert. Dieses Clean-up wurde mit dem Lösungsmittel n-Hexan vor der Quantifizierung mittels GC/ECD/FID ausgeführt.

Einige Methoden zur PCT Identifizierung oder Quantifizierung sind bereits berichtet worden. Allerdings wurden Methoden, wie es sie zur PCB Quantifizierung gibt, noch nicht gefunden. Ebenso ist ein Verfahren zur Bestimmung von polychlorierten Terphenylen in Ölen in DIN EN 12766-3 (2004) beschrieben. Ähnlich wie bei anderen Methoden zur PCT Bestimmung wird hier mit einem gaschromatographischen Trennverfahren mit Elektroneneinfangdetektor mit Mischstandards wie Aroclor 5442 und Aroclor 5460 gearbeitet. Ein Versuch zur Identifizierung einzelner PCT-Kongeneren mit niedrigen Chlorierungsgraden wurde mit Hilfe berechneter Schwingungsspektren (Grunenberg et al., 2003) unternommen. Mit dieser Methode konnte die PCT Identifizierung in der Realprobe unter bestimmten Bedingungen möglicherweise angewendet werden. Der Vergleich von Spektren aus theoretischer Berechnung einzelner Kongeneren mit Gaussian-Programm und Messungen mit GC/FTIR

ermöglichte eine Identifikation von unbekannten Kongeneren. Bisher erfolgte ein Vergleich zwischen GC/IR-Spektren und berechneten Schwingungsspektrum allerdings nur für die Kongenere mit niedriger Chlorierungsgraden (bis Cl_5), 3,3“,5,5“-Tetrachlor-p-terphenyl, 2,2“,4,4“-Tetrachlor-p-terphenyl, 2’,3,3“,5,5“-Pentachlor-p-terphenyl und 3,3“,5,5“-Tetrachlor-m-terphenyl (Grunenberg, et. al., 2003). Weitere Untersuchungen für Terphenyle mit höheren Chlorierungsgraden mit dieser Methode sind erforderlich. Ein anderer Identifikationsversuch wurde mit NMR-Spektroskopie unternommen (Hopf et al., 2007). Die Spektrendaten des Kongeners wie zum Beispiel 2,2“,4,4“-Tetrachlor-m-terphenyl wurden mit NMR-Spektren aus einer theoretischen Berechnung verglichen.

1.4. Umweltverhalten und Toxikologie

PCT zeichnen sich durch fast identische Eigenschaften wie höher chlorierte PCB aus. Sie sind zum Beispiel sehr persistent und Bioakkumulation und Biomagnifikation sind möglich. In einigen Ländern wurden PCT in menschlichem Gewebe beziehungsweise in Blut, Leber, Fett und Milch bereits nachgewiesen [Jensen und Jørgensen, 1983]. Die Umweltgefährdung durch PCT ist jedoch im Vergleich zu den PCB bis heute nur in wenigen Literaturstellen beschrieben. Es fehlen daher detaillierte Angaben über den PCT-Einsatz und deren Emission in einigen Länder, wie sie für PCB bereits beschrieben wurden. Die PCT-Verteilung in einigen Umwelt-Kompartementen wurde bereits untersucht. Sie befanden sich zum Beispiel in Ratten [Sosa-Lucero et al. (1973)], Forschungszentrum für Weltraum [Hale et al. (1998)], Vögeln [Hassel und Holmes (1977)], Innenraum [Seidel et al. (1996)], Atmosphäre [Wingender und Williams (1984)], Biota und / oder Sedimenten [Pineiro et al. (1996), Pagano et al. (1999), Fernandez et al. (1998), Galceran et al. (1993), Wester et al. (1996), Gallagher et al. (1993), Wester und de Boer (1993), Hale et al. (1990), Addison R.F. (1972)]. Die Zusammenfassung des Vorkommens von PCT in der Umwelt und entsprechende Mengeangaben von Beginn der 80er Jahre ist in der Tabelle 5 beispielweise von Jensen und Jørgensen (1983) vorgestellt.

Tab. 5: Zusammenfassung des Vorkommens von PCT in der Umwelt, Jensen und Jørgensen (1983)

PCT Angabe	Areal/ Land	Matrices	Mengenangabe/ detektierte Konzen- tration
PCT in Boden und Wasser	Chicago, Illinois	Boden (Nähe PCT-Fabrik)	13 mg/kg
		Sediment und Klärschlamm (Nähe PCT-Fabrik)	5 mg/kg
		Abwässer (PCT-Fabrik)	7,5 µg/L
	Japan	Klärschlamm	0,09-0,23 µg/kg
		Sediment	0,0005-0,33 µg/kg
	Deutschland	Rhein Wasser	0,07 µg/kg
PCT Biota	Baltische See	Adler	2,8-17,2 mg/kg (Fett)
		Seehund	0,5-1,0 mg/kg (Fett)
		Aal	0,08 mg/kg (Fett)
		Dorsch	bis 32 mg/kg (Fett)
		Maus	20-200 mg/kg (Fett)
		Eigelb (Livorno Huhn)	126 mg/kg (Fett)
		Leber (Livorno Huhn)	45 mg/kg (Fett)
PCT in Fischen	Japan	Fisch	2,5 µg/kg
PCT in Vögeln	Frankreich	Eier	23 mg/kg

Fortsetzung Tab. 5

PCT Angabe	Areal/ Land	Matrices	Mengeangabe/ detektierte Konzentration
PCT domestizierte und wilde terrestrische Tiere	Japan	wilder Hund (männlich)	0,262 mg/kg
		wilder Hund (weiblich)	0,034 mg/kg
		Schlange	9 µg/kg
		Hund	0,05-8,9 mg/kg
		Katze	0,04-0,14 mg/kg
PCT in Produkten und Nahrungsmitteln	Kanada	Karton	0,08 mg/kg
		Pappe	Maximum 163 mg/kg
		Essverpackungs- Materiell	Mehr als 10 mg/kg
		Nahrungsmittel	0,01-0,05 mg/kg
	Japan	Essverpackungs- Material	0,2 – 135 mg/kg
		Elektrische Arbeitsgeräte	Durchschnittlich 61.500 mg/kg
PCT in Proben des menschlichen Körpers	Japan	Blut	Konzentration konstant über 2 Jahren
		Fett	geringer als PCB
		Milch	geringer als PCB
		Fötus	sehr gering

Die toxikologischen Eigenschaften der PCT sind bisher nicht umfassend untersucht worden. Der Mangel an verfügbaren PCT-Standards gilt als Hauptproblem bei der Erstellung von Toxizitätsdaten. Zur Toxizitätsuntersuchung wird daher der Mischstandard Aroclor am häufigsten verwendet. Solche Untersuchungen führen nicht zu spezifischen Ergebnissen wegen der PCB-Verunreinigungen in dem PCT-Mischstandard Aroclor [de Boer, 1999]. Im Allgemein ist die Toxizität der PCT wahrscheinlich äquivalent zu der PCB, wobei die

langfristige Wirkung berücksichtigt werden sollte [Jensen und Jørgensen (1983), Filyk, (2004)]. Die Wirkung hinsichtlich Karzinogenität, Mutagenität, Teratogenität, chronischer Gesundheitseffekte und Umwelteffekten sollte nach Angaben der EPA (1984) berücksichtigt werden. Einige sind

- die Strukturähnlichkeit zu den PCB,
- die Zunahme der PCT Menge (Importe in die USA nach Produktionsende 1972),
- der Umwelteintrag durch Nutzung der PCT,
- PCT-Funde in Blut, Fett, Milch, Wasser und Sediment,
- Hinweis auf ein großes Bioakkumulationspotential,
- der Datenmangel hinsichtlich Karzinogenität, Mutagenität, Teratogenität und Umweltschädlichkeit.

Im Vergleich zu den PCB ist die Information über die Toxizitätseigenschaften von PCT sehr begrenzt. Die Toxizitätswirkung der PCT wurde meist gegenüber Ratten oder Mäusen [Kholkute et al. (1994), Leece et al. (1986)] getestet. Komplexität von verschiedenen PCT-Substanzen (ortho-, meta-, para-) und Mangel von einzelnen reinen Kongeneren sind als Hauptursache fehlender Toxizitätsuntersuchungen von PCT [Pagano, 1999]. Die Zusammenfassung der bekannten toxischen Wirkungen von PCT in Tabelle 6 gezeigt.

Tab. 6: Zusammenfassung der bekannten toxischen Wirkungen von PCT [Jensen und Jørgensen, 1983]

	Toxizität Angabe/Wirkung	
Akute Toxizität	Aroclor 5442	
	LD ₅₀ mg/kg = 10.600 (Ratte)	MLD mg/kg = 1.260 (Kaninchen)
	Aroclor 5460	
	LD ₅₀ mg/kg = 19.200 (Ratte)	MLD mg/kg = 7.940 (Kaninchen)
chronische Toxizität	Haarverlust, geschwollene Augenlider und Lippen, eitrige Augen und akneähnliche Wunden, dickhäutige Magenwand, Magenschleimhaut mit 5000 mg/kg PCT (Aroclor 5460) bei Affe	
Lebertoxizität	Relative Zunahme des Lebergewichtes, starke Zunahme des endoplasmatischen Reticulums in Affen	
Wirkung auf das Enzymsystem	Enzymsystem wird modifiziert	

Die Wirkung von einzelnen Terphenylen und einigen polychlorierten Terphenylen bei hepatischer mikrosomal-Cytochrom P-450-dependent Monooxygenase in Ratte im Zusammenhang mit der Struktur-Aktivität der Terphenyle wurde bereits von Leece (1986) berichtet. Der Bedarf von anderen einzelnen PCT-Kongeneren ist zur weitgehenden Untersuchung dringend erforderlich.

1.5. Aufgabenstellung

Die große Anzahl möglicher PCT von 8.557 Kongeneren und das Fehlen von kommerziell erhältlichen Terphenylstandards sind die Hauptfaktoren, die die Identifizierung der PCT in der Umwelt erschweren. Viele Untersuchungen zum Vorkommen von PCT in der Umwelt wurden in der Vergangenheit aufgrund des Fehlens von geeigneten Einzelstandards mit Mischstandards, wie z.B. Aroclor und Kanechlor durchgeführt. Diese Bestimmungsmethode liefert allerdings bei der Untersuchung von Realproben aus der Umwelt auf ihren PCT-Gehalt nur ungenaue Untersuchungsergebnisse.

Ein Lösungsansatz, der ähnlich wie eine Methode zur Analytik von PCB auf Unterschieden in der Planarität basiert, wird in dieser Doktorarbeit vorgestellt. Es wird ein Clean-up-Verfahren entwickelt, welches eine gute Auftrennung von ortho- und nicht-ortho substituierten Terphenylen durch eine angepasste Kombination von Adsorbentien und Lösungsmitteln gewährleisten soll. In diese Methodenentwicklung werden neben den praktischen analytischen Verfahren auch theoretische Berechnungen der Winkel innerhalb der Terphenylstrukturen mit einbezogen. Das Schema der allgemeinen PCT-Untersuchung wird in Abb. 11 gezeigt.

Der Schwerpunkt dieser Forschungsarbeit ist eine Methodenentwicklung zur Analytik von PCT in Umweltproben. Aufgrund des Fehlens von verfügbaren Standards wurden zuerst Synthesen von ausgewählten Terphenylen mit überwiegend sechs Chloratomen im Molekül durchgeführt. Zur Behauptung der Planarität der Terphenylstruktur mit unterschiedlichen Chlorierungsmustern, wie sie z.B. bei ortho-Chlorsubstitution und einer nicht-ortho-Chlorsubstitution auftreten, wurden theoretische Berechnungen mit dem Gaussian-Programm für ausgewählte hexachlorierte Terphenyle durchgeführt. Eine gute Auftrennung von ortho-substituierten und nicht-ortho-substituierten Terphenylen mit angepassten Adsorbentien und Lösungsmitteln vor den GC/MS Messungen wurde im nächsten Schritt durchgeführt. Das Hauptziel dieser Doktorarbeit ist eine Methodenentwicklung zur Quantifizierung von PCT. Die spezifischen Ziele sind dafür:

- a. Die Synthese ausgewählter PCT-Standards mit überwiegend sechs Chloratomen im Molekül durch die Suzuki-Kupplungsreaktion.

- b. Die Auftrennung von PCT-Kongeneren aufgrund des Planaritätsunterschieds von ortho-substituierten und nicht-ortho-substituierten Terphenylen mit Hilfe der Säulenchromatographie.
- c. Die Modifizierung der Methode aus dem Clean-up-Verfahren der Dioxinanalytik für die Anwendung im Clean-up-Verfahren der PCT-Analytik.

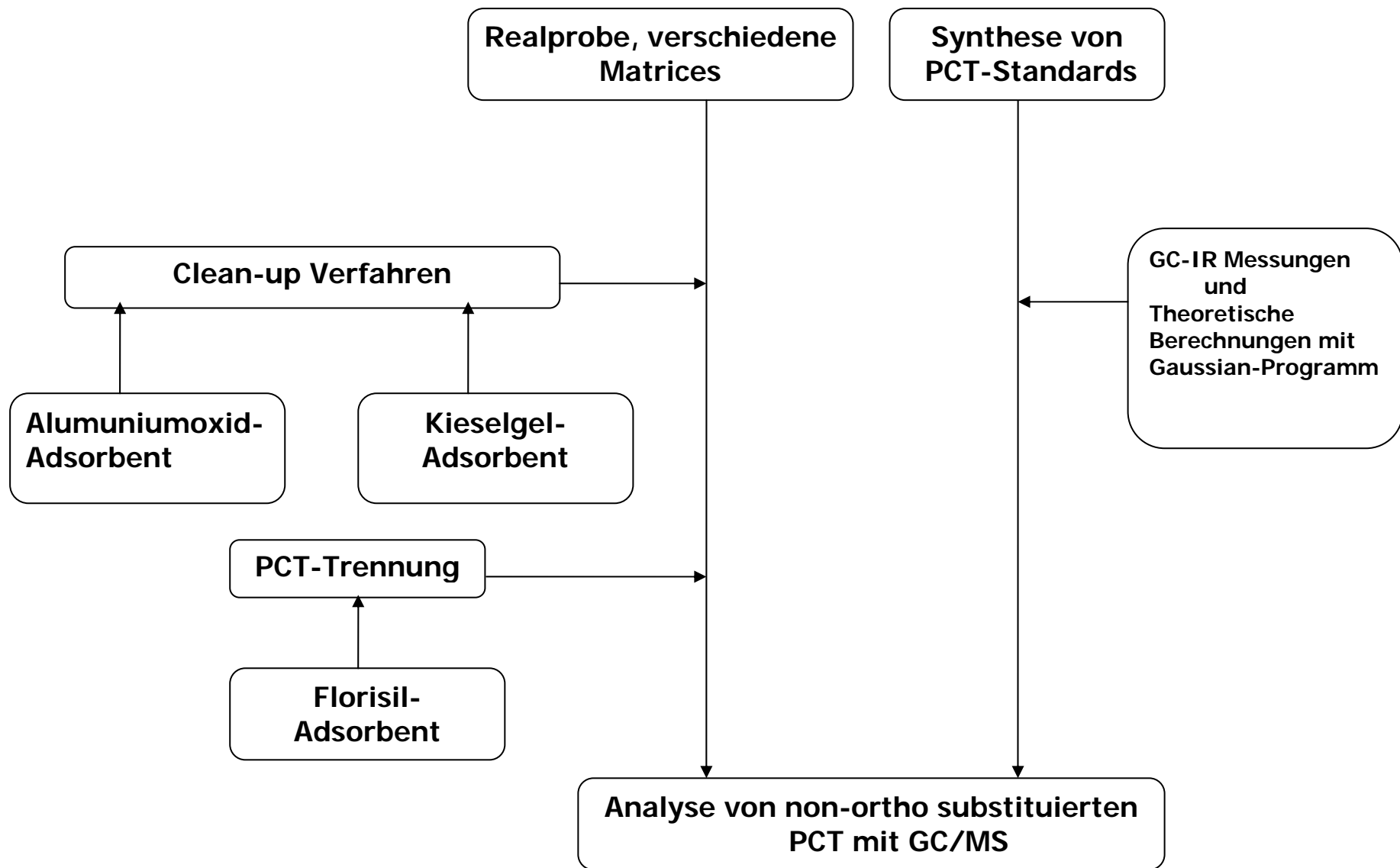


Abb. 12: PCT-Untersuchungsschema

2. Material und Methoden

2.1. Synthese

2.1.1. Materialien

Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium(0)	: Chempur, Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe, Deutschland
1,3-Dibrombenzol	: Acros Organics, USA
Toluol p.a.	: SupraSolv®, Deutschland
2,3,5-Trichlorphenylboronsäure	: Lancaster Synthesis, England
Ethanol	: Merck AG, Darmstadt, Deutschland
Wasserstoffperoxid	: Merck AG, Darmstadt, Deutschland
Natronlauge	: Merck AG, Darmstadt, Deutschland
Dichlormethan p.a.	: SupraSolv®, Deutschland
Natriumsulfat	: Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland
Natriumcarbonat	: Merck AG, Darmstadt, Deutschland
2,5-Dichlor-4-phenyldiamin	: Acros Organics, USA
Schwefelsäure	: Fluka GmbH, Steinheim, Deutschland
Natriumnitrit	: Fluka GmbH, Steinheim, Deutschland
Kupfer(I) bromid 98%	: Acros Organics, USA
Bromwasserstoffsäure 47% p.a.	: Merck AG, Deutschland
Diethylether p.a.	: SupraSolv®, Deutschland
3,5-Dichlorphenylboronsäure	: Lancaster Synthesis, England
n-Hexan	: SupraSolv®, Deutschland
n-Heptan	: SupraSolv®, Deutschland

2.1.2. Synthese von 1,4-Dibrom-2,5-dichlorbenzol aus 2,5-Dichlor-p-phenyldiamin nach Sandmeyer-Reaktion

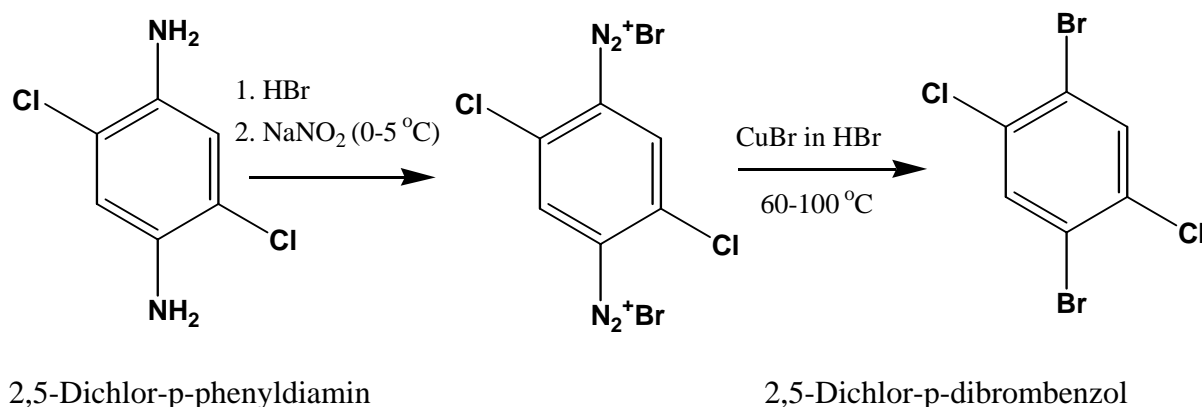
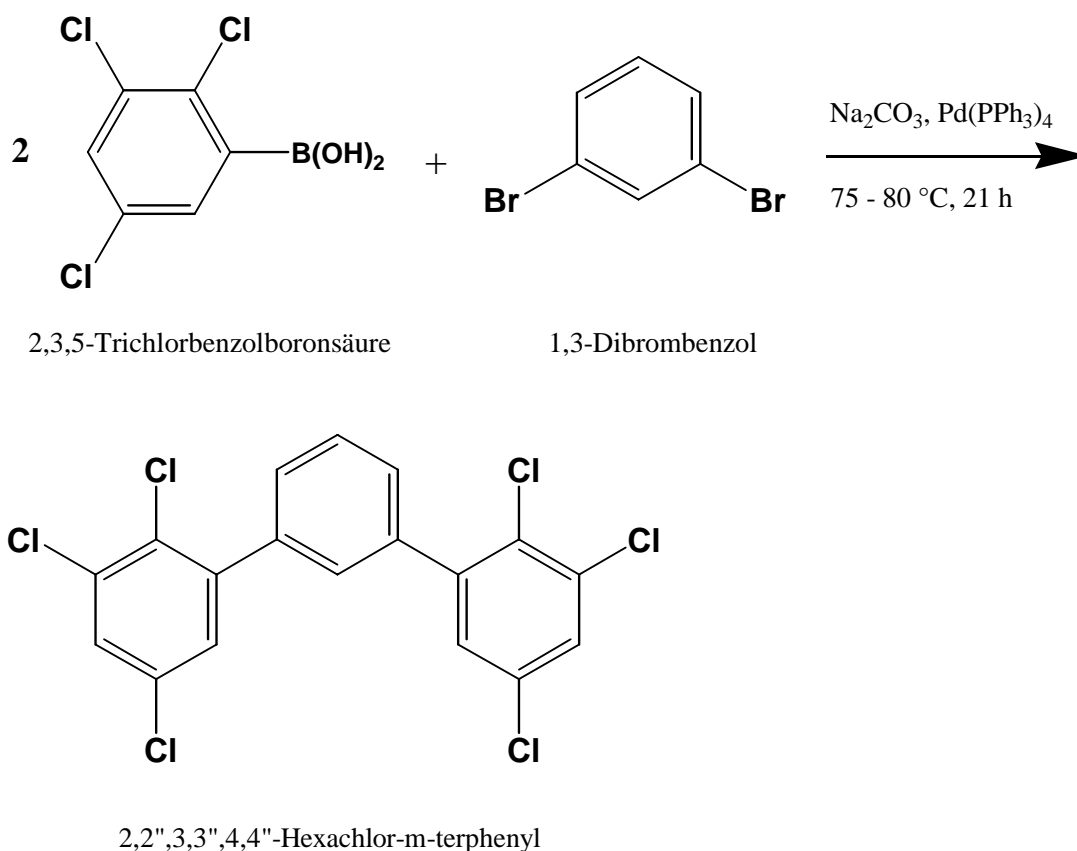


Abb. 12: Reaktionsschema zur Bildung von 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol

Die Bildung von 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol wurde durch eine Diazotierung von 2,5-Dichlor-p-phenyldiamin mit den Edukten Bromwasserstoffsäure, Natriumnitrit und Kupfer(I)bromid durchgeführt (siehe Abb. 12). In diesem Verfahren wurden 12,4 g (70 mmol) 2,5-Dichlor-p-phenyldiamin und 150 mL konzentrierte Bromwasserstoffsäure in einem 500 mL Dreihalskolben vorgelegt. Das Gemisch wurde langsam gerührt und auf $0-5^\circ\text{C}$ mit Eis/Kochsalz-Mischung gekühlt. Die Diazotierung wurde unter Zutropfen einer Lösung von 1,04 g (160 mmol) Natriumnitrit in 20 mL Wasser bei $< 10^\circ\text{C}$ durchgeführt. Anschließend wurde die Reaktionslösung noch 2 h bei gleicher Temperatur gerührt. In der Zwischenzeit wurde eine Lösung aus 22,64 g Kupfer(I)bromid (158 mmol) und 150 mL konzentrierter Bromwasserstoffsäure in einen Dreihalskolben vorgelegt und bis fast zum Siedepunkt erhitzt. Die Diazoniumsalz-Lösung wurde dann in einen Tropfenrichter allmählich überführt. Der Lösungsvorrat wurde mit Eis/Kochsalz-Mischung ständig kühl gehalten. Zur heißen Kupfer(I)bromid-Lösung wurde anschließend die Diazoniumsalz-Lösung zugetropft, noch 30 min weiter erhitzt und dann abgekühlt. Zur Isolierung des Produktes wurde die gesamte Lösung mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt, neutral gewaschen und anschließend mit wasserfreiem Natrumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationverdampfer abdestilliert. Die Produkt-Reinheit wurde mit dem GC/MS Shimadzu GC-17A-QP5050 (DB 5, 28 m (I) x 0,25 mm (I.D.) x 0,25 μm (Filmdicke)) im Scan-Modus überprüft.

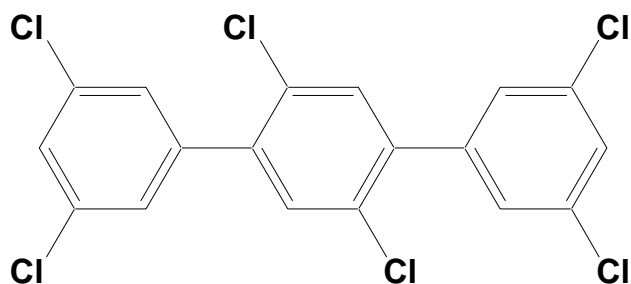
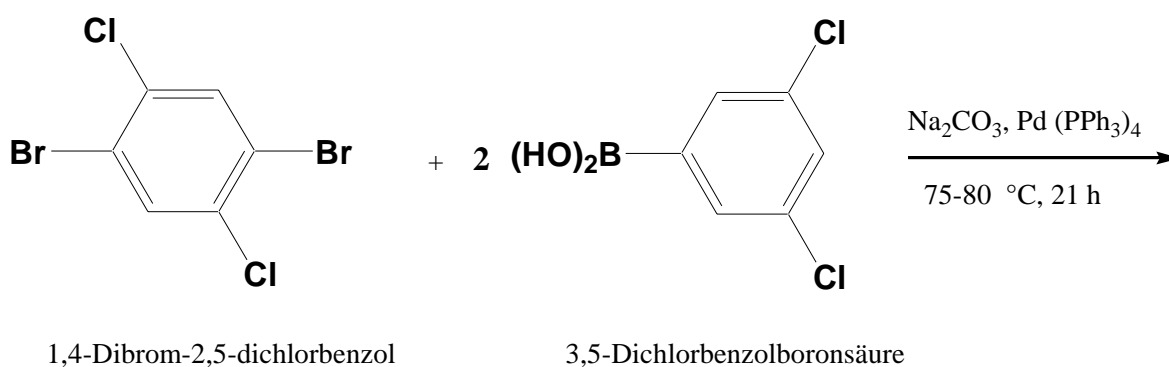
2.1.3. Synthese von 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl

**Abb. 13:** Reaktionsschema zur Bildung von 2,2'',3,3'',4,4''-Hexachlor-m-terphenyl

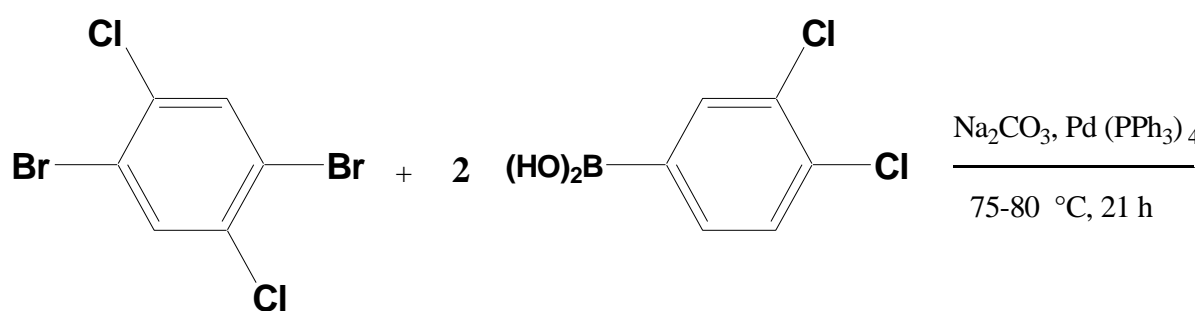
Die Synthese von 2,2'',3,3'',4,4''-Hexachlor-m-terphenyl wurde nach Weg 2 der Suzuki-Kupplung (siehe Abb. 3b) mittels einer Reaktion von 2,3,5-Trichlorbenzolboronsäure und 1,3-Dibrombenzol durchgeführt (siehe Abb. 13). Der Versuchsaufbau zur Synthese dieser Substanz wird in Abb. 17 gezeigt. Es wurden 25 mL Toluol in einem 100 mL Dreihalskolben vorgelegt. Darin wurden 180 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium(0) (3 mol%) und 0,59 g (2,5 mmol) 1,3-Dibrombenzol unter Stickstoffatmosphäre gelöst und anschließend wurden 6 mL einer wässrigen Natriumcarbonat-Lösung (2 M) zugegeben. Zu dieser Mischung wurde unter Rühren eine Lösung von 0,954 g (5 mmol) 2,3,5-Trichlorphenylboronsäure in 20 mL Ethanol zugetropft. Diese Reaktionsmischung wurde auf 80 °C erwärmt und nach 16 h auf Raumtemperatur abgekühlt. 1 mL Wasserstoffperoxid (30 %) wurde dieser Mischung zugetropft und diese noch 3 h gerührt. Zum Reaktionsprodukt wurden 10 mL Natronlauge (2 M) zugegeben und die Mischung in einen Scheidetrichter überführt. Die Extraktion wurde sechsmal mit je 100 mL Dichlormethan durchgeführt. Die organische Phase wurde dreimal mit je 20 mL Wasser pH-neutral gewaschen, mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das

Terphenylprodukt wurde in Dichlormethan aufgelöst. Beim Abrotieren des Dichlormethans traten weiße Kristalle auf. Die Kristalle wurden abfiltriert und mit n-Hexan gewaschen. Zur Aufreinigung des Produktes 2,2',3,3',5,5'-Hexachlor-m-terphenyl wurden drei Verfahrensschritte benötigt. Die ersten beiden Verfahren wurden mit Säulenchromatographie durchgeführt. Das Produkt wurde mit n-Heptan über Kieselgel (20 cm Höhe; 1,6 cm I.D. Glasssäule) eluiert und in Reagenzgläsern aufgefangen. Das dritte Verfahren wurde mittels Umkristallisierung mit DCM durchgeführt. Die Produktreinheit wurde mit dem GC/MS Shimadzu GC-17A-QP5050 (DB 5, L: 28 m, ID: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm) im Scan-Modus überprüft und das Produkt mit ^1H -NMR und ^{13}C -NMR (100 MHz und 400 MHz, Bruker) charakterisiert.

2.1.4. Synthese von 2',3,3',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl und 2',3,3',4,4',5'-Hexachlor-p-terphenyl

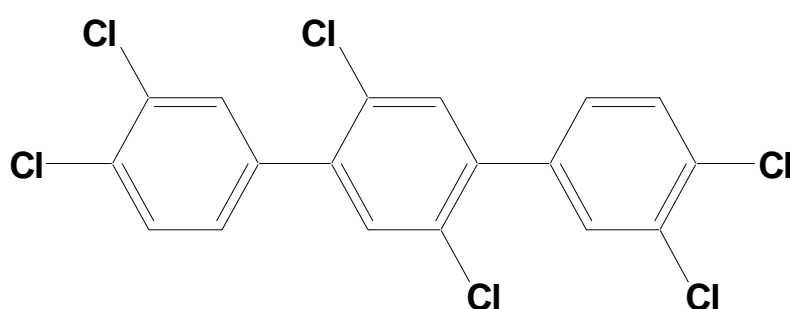


2',3,3',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl



1,4-Dibrom-2,5-dichlorbenzol

3,4-Dichlorbenzolboronsäure



2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl

Abb. 14: Reaktionsschema zur Bildung von 2,3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl (erste Reaktionsgleichung) und 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl (zweite Reaktionsgleichung)

Die beiden Synthesen von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl und 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl wurden nach Weg 2 der Suzuki-Kupplung (siehe Abb. 3b) durchgeführt. Es wurde das Ausgangsprodukt der Sandmeyer-Reaktion, 1,4-Dibrom-2,5-dichlorbenzol (siehe Abb. 14) eingesetzt. Die Apparatur für diese Synthesen wird in Abb. 16 gezeigt. 1,4-Dibrom-2,5-dichlorbenzol (Mischprodukt mit einer Reinheit 69%) und 145,34 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium (0) (3 mol%) wurden unter Stickstoffatmosphäre in einen 100 mL Dreihalskolben 25 mL Toluol vorgelegt und anschließend gelöst. Dann wurden noch 8 mL einer wässrigen Natriumcarbonat-Lösung (2 M) zugegeben und unter Rühren eine Lösung von 0,800 g (4,19 mmol) 3,5-Dichlorphenylboronsäure in 20 mL Ethanol (zur Bildung von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl) oder 3,4-Dichlorphenylboronsäure (zur Bildung 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 21 h unter Rückfluss bei 75-80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung mit 1 mL 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt und noch 2 h gerührt. Diese

Mischung wurde nach Zugabe von 10 mL verdünnter Natronlauge (2 M) in einen Scheidetrichter überführt. Das Reaktionsprodukt wurde fünfmal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit Wasser bis pH-neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde danach mittels Rotationverdampfer entfernt. Das Terphenyl-Rohprodukt wurde mit Diethylether gewaschen. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit wenig Diethylether nochmals gewaschen und danach durch Umkristallisation mit DCM nochmals aufgereinigt. Das Produkt wurde mit Diethylether (Fraktion 1) und DCM (Fraktion 2) über Kieselgel (20 cm Höhe; 1,6 cm I.D. Glasssäule) eluiert. Die Produktreinheit wurde mit dem GC/MS Shimadzu GC-17A-QP5050 (DB 5, L: 28 m, ID: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm) im Scan-Modus überprüft und das Produkt mit ^1H -NMR und ^{13}C -NMR (100 MHz und 300/400 MHz, Bruker) charakterisiert.

2.1.5. Synthese von 2,2'',6,6''-Tetrachlor-p-terphenyl

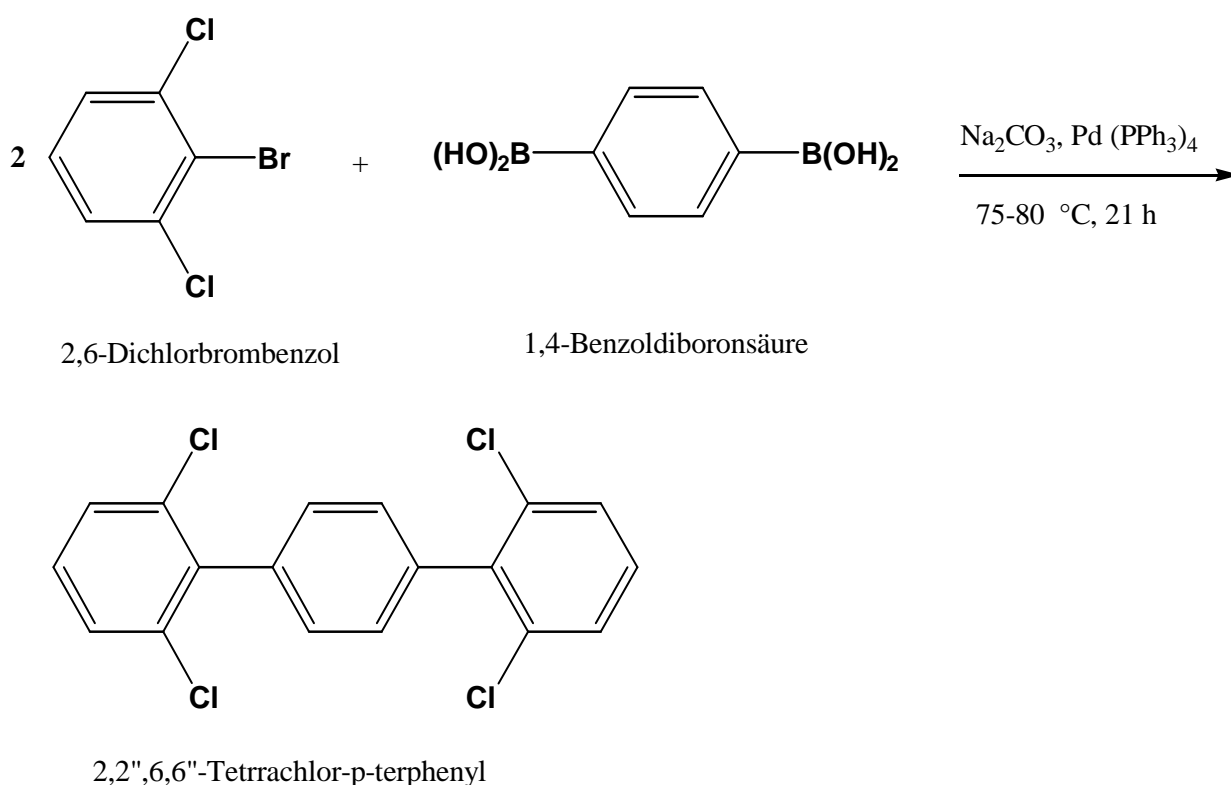
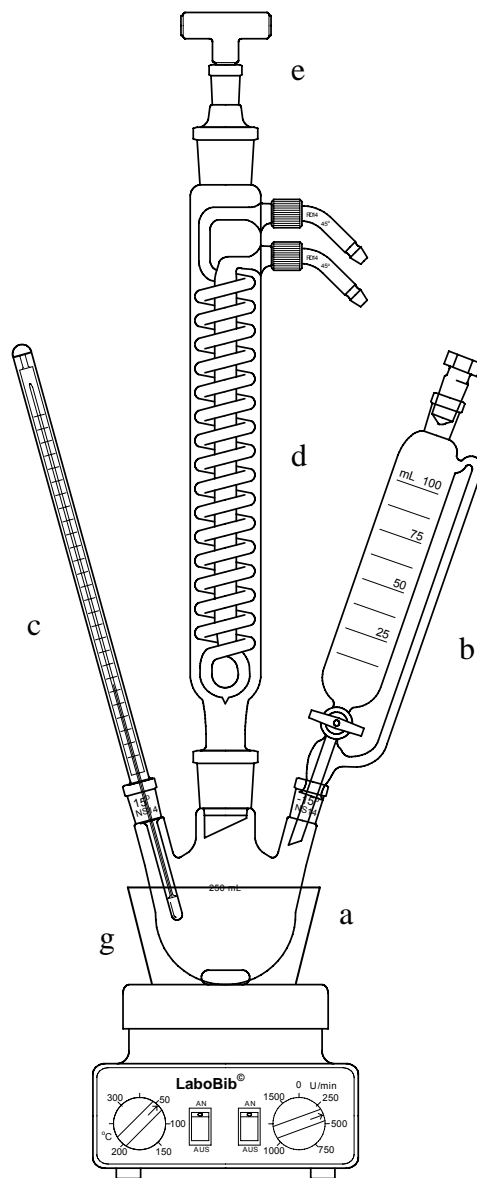


Abb. 15: Reaktionsschema zur Bildung von 2,2'',6,6''-Tetrachlor-p-terphenyl

Die Synthese von 2,3,3',4,4',5'-Hexachlor-m-terphenyl wurde nach Weg 1 der Suzuki-Kupplung (siehe Abb. 3a) mittels einer Reaktion von 1,6-Dichlorbrombenzol und 1,4-Benzoldiboronsäure durchgeführt (siehe Abb. 15). Der Geräteaufbau zu dieser Synthese wird in Abb. 16 gezeigt. In einem 100 mL Dreihalskolben wurde zuerst 25 mL Toluol vorgelegt. Darin wurden unter Stickstoffatmosphäre 180 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium(0) (3 mol%) und 0,59 g (2,5 mmol) 1,3-Dibrombenzol gelöst. Anschließend wurden 6 mL einer wässrigen Natriumcarbonat-Lösung (2 M) zugegeben und unter Rühren noch eine Lösung von 0,954 g (5 mmol) 2,3,5-Trichlorphenylboronsäure in 20 mL Ethanol zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss für 16 h auf 80 °C erhitzt. Nach Reaktionsende bei Raumtemperatur wurde Wasserstoffperoxid (30%) zugetropft und 3 h gerührt. Zu der Mischung wurden 10 mL Natronlauge (2 M) zugegeben und diese dann in einen Scheidetrichter überführt. Das Reaktionsprodukt wurde sechsmal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 20 mL Wasser pH-neutral gewaschen, danach mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationdampfer entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Glasssäule 20 cm Höhe; 1,6 cm I.D.) eluiert. Die Produktreinheit wurde mit GC/MS Shimadzu GC-17A-QP5050 (DB 5, L: 28 m LD: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm) im Scan-Modus überprüft und das Produkt mit ¹H-NMR und ¹³C-NMR (100 MHz und 400 MHz, Bruker) charakterisiert.

2.1.6 Charakterisierung der hexachlorierten Terphenyle mit GC-FTIR

Jeweils 1 mg der Terphenyle 2',3,3',5,5',5"-Hexachlor-p-terphenyl, 2',3,3',4,4',5'-Hexachlor-p-terphenyl, 2,2',3,3',5,5"-Hexachlor-p-terphenyl, 2,2',3,3',5,5"-Hexachlor-m-terphenyl und 2 mg 3,3',4,4',5,5"-Hexachlor-m-terphenyl wurden in 10 mL DCM gelöst und mit GC-FTIR, Hewlett-Packard GC 6890/FT-IR 5965 A (HP 5, L: 30 m LD: 0,32 mm, Filmdicke: 0,25 µm) gemessen. Die so erhaltenen IR-Spektren wurden mit denen aus den theoretischen Berechnungen mit dem Gaussian Program (B3LYP/6-31G*) verglichen.



- a) Dreihalskolben
- b) Tropftrichter
- c) Thermometer
- d) Kühler
- e) Stickstoffleitung
- f) Heizplatte
- g) Rührer

Abb. 16: Aufbau zur Synthese von PCT

2.2. Analytik

2.2.1. Materialien

Florisil zur Rückstandsanalyse (0,150-0,250 mm)	: Merck, Darmstadt, Deutschland
Alumina B-Super I	: ICN Biomedicals GmbH, Eschewege, Deutschland
Kieselgel 63-200 mesh	: ICN Biomedicals GmbH, Eschewege, Deutschland
Na ₂ SO ₄	: Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland
H ₂ SO ₄ (98%)	: Fluka GmbH, Steinheim, Deutschland
Natronlauge	: Merck AG, Darmstadt, Deutschland
Alle Lösungsmittel, GC/MS Qualität	: SupraSolv®, Deutschland
Sonstige PCT-Standards	: Promochem GmbH und Institut für Organische Chemie, TU Braunschweig

2.2.2. Probenvorbereitung für die PCT Analytik in Matrix

a. Pflanzenöl (ohne Anreicherung):

1 g Pflanzenöl wurde mit 2 µg je PCT (insgesamt 16 PCT-Standards) dotiert und anschließend 2 min geschüttelt. Das Pflanzenöl wurde direkt auf die Säule gegeben.

b. Boden:

Etwa 500 g Ackerboden wurden zum Trocken auf einem Tablett über Nacht stehen gelassen und mit einem Mörser zerkleinert. Zur Homogenisierung der Partikelgröße wurde der Boden mit einem 1 mm Analysensieb von Retsch gesiebt. 10 g zerkleinerter Ackerboden wurden zuerst mit 2 µg je PCT (insgesamt 16 PCT-Standards) dotiert und geschüttelt. 3 g wasserfreies Na₂SO₄ wurden zu dieser Matrix zugegeben. Anschließend wurde die Probe in eine Soxhlet-Hülse (Schleicher & Schuell: 19 x 90 mm) eingefüllt und mit Glaswolle abgedeckt. Die Probe wurde anschließend mit 80 mL Toluol für 16 h extrahiert.

c. Holzkohle:

500 g Grillholzkohle wurden zerkleinert und bei etwa 40 °C getrocknet. Mit einem Analysensieb (Machenweite: 1 mm) wurde sie fraktioniert. 5 g dieser Matrix wurde mit 2 µg je PCT (insgesamt 16 PCT-Standards) dotiert und anschließend in eine Soxhlet-Hülse (Schleicher & Schuell: 19 X 90 mm) gefüllt. Auch diese Matrixprobe wurde mit 1 g wasserfreiem Na₂SO₄ und mit Glaswolle abgedeckt. Anschließend wurde die Matrixprobe mit 80 mL Toluol 16 h extrahiert.

2.2.3. Alumuniumoxid Clean-up Verfahren

Alumuniumoxid	: 30 g Aluminiumoxid (ohne Aktivierung), basisch, mit Aktivitätsstufe I (0% Wasserzusatz), trocken gepackt und mit 10 g wasserfreiem Na ₂ SO ₄ überschichtet
Glasssäule	: Länge: 30 cm, Innendurchmesser: 1,6 cm
Konditionierung	: 80 mL Hexan
Elutionsfolge	:
Fraktion 1	: 80 mL Hexan
Fraktion 2	: 150 mL Hexan : DCM (99 : 1)
Fraktion 3	: 250 mL Hexan : DCM (1 : 1)

2.2.4. Kieselgel Clean-up Verfahren

Glasssäule	: Länge: 30 cm, Innendurchmesser :1,6 cm
Kieselgel-Aktivering	: 2 h erhitzen auf 180 °C
Saures Kieselgel	: 50 g neutrales Kieselgel wurden mit 22 g Schwefelsäure (96%) gemischt und durch Schütteln homogenisiert
Basisches Kieselgel	: 50 g neutrales Kieselgel wurden mit 16,5 g 1 M Natronlauge gemischt und durch Schütteln homogenisiert
Adsorbensschichtung	: 10 g Na ₂ SO ₄ wasserfrei 2 g Kieselgel, neutral 10 g Kieselgel, 44% konz. H ₂ SO ₄ 2 g Kieselgel, neutral 5 g Kieselgel, 33% 1 NaOH 2 g Kieselgel, neutral
Konditionierung	: 80 mL Hexan
Elution	: 250 mL Hexan : DCM (99 : 1)

2.2.5 Florisil Separationsverfahren

Bedingungen des Florisil Clean-ups sind:

Glasssäule	: Länge: 30 cm, Innendurchmesser 1,6 cm
Florisil-Aktivering	: 2 h Erhitzen auf 180 °C
Florisilsdesaktivierung	: Je 49 g aktiviertes Florisil wurde mit 1 g Wasser versetzt und homogenisiert
Säulenfüllung	: 23 g Florisil mit 2% Wasserzusatz, trocken gepackt und mit 10 g wasserfreiem Na ₂ SO ₄ überschichtet
Konditionierung	: 80 mL Cyclohexan: DCM (99 : 1)

Elutionsfolge :

Fraktion 1 : 500 mL Cyclohexan : DCM (99 : 1)

Fraktion 2 : 250 mL DCM

2.2.6 Geräte und Messparameter

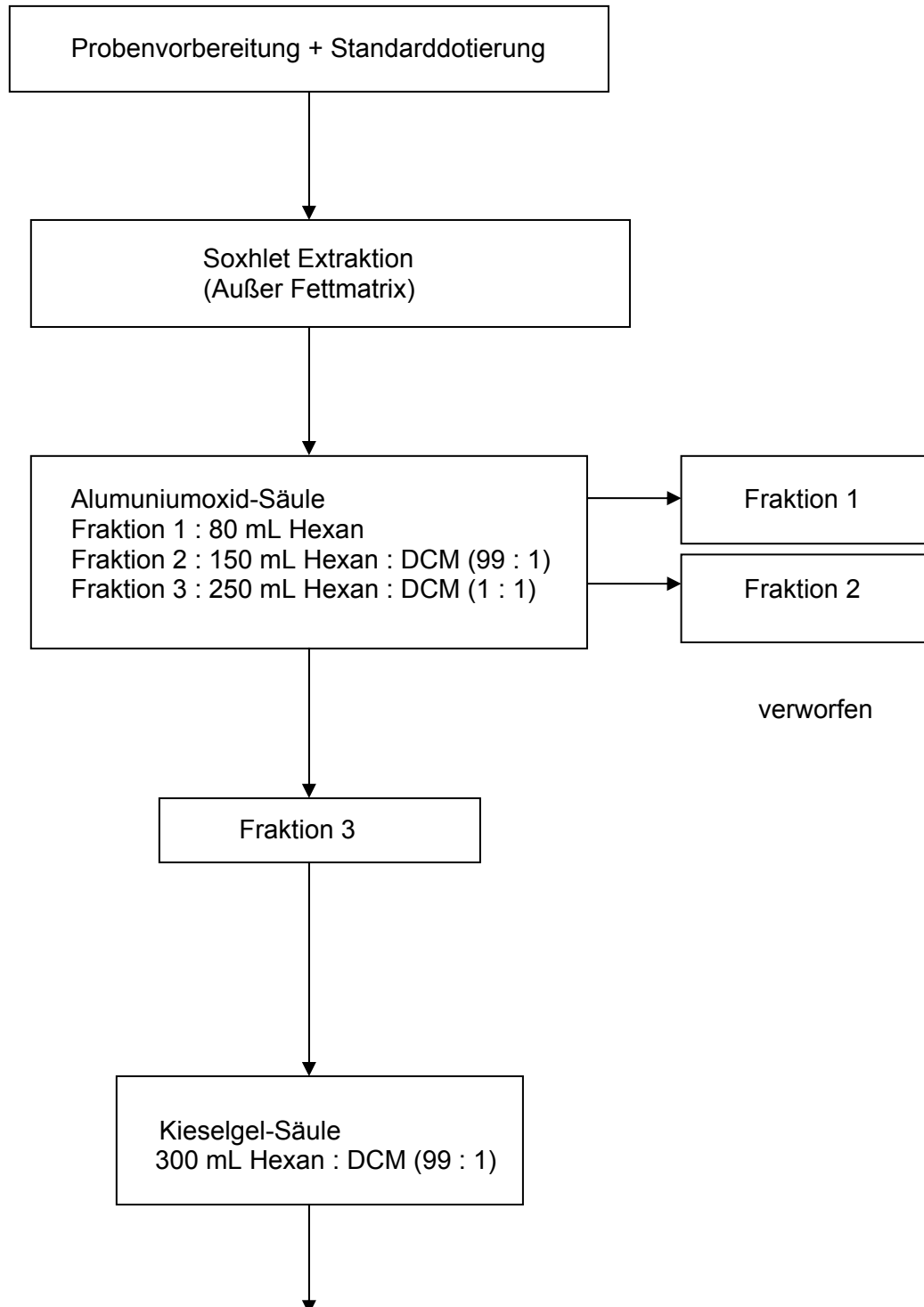
Alle Messungen nach dem Clean-up wurden mit Gaschromatographie / EI-Massenspektrometrie (Gaschromatograph GC-17A und Massenspektrometer QP5050 Shimadzu) durchgeführt. Eine Trennsäule mit unpolarer stationärer Phase (DB 5, J & W Scientific) wurde eingesetzt. Die Messungen der PCT wurden im SIM-Modus durchgeführt. Alle im SIM-Modus verwendeten Massen wurden zunächst durch Messungen im SCAN-Modus bestimmt. Bei Optimierung des Clean-up Verfahrens ohne Matrices wurden Wiederfindungsraten von allen Standardterphenylen berechnet. Für Analytiktest mit drei Matrices wurde die Quantifizierung der letzten zwei Fraktionen des gesamten Clean-up Verfahrens (nach der Florisil Säulenchromatographie) durchgeführt (siehe s. 37).

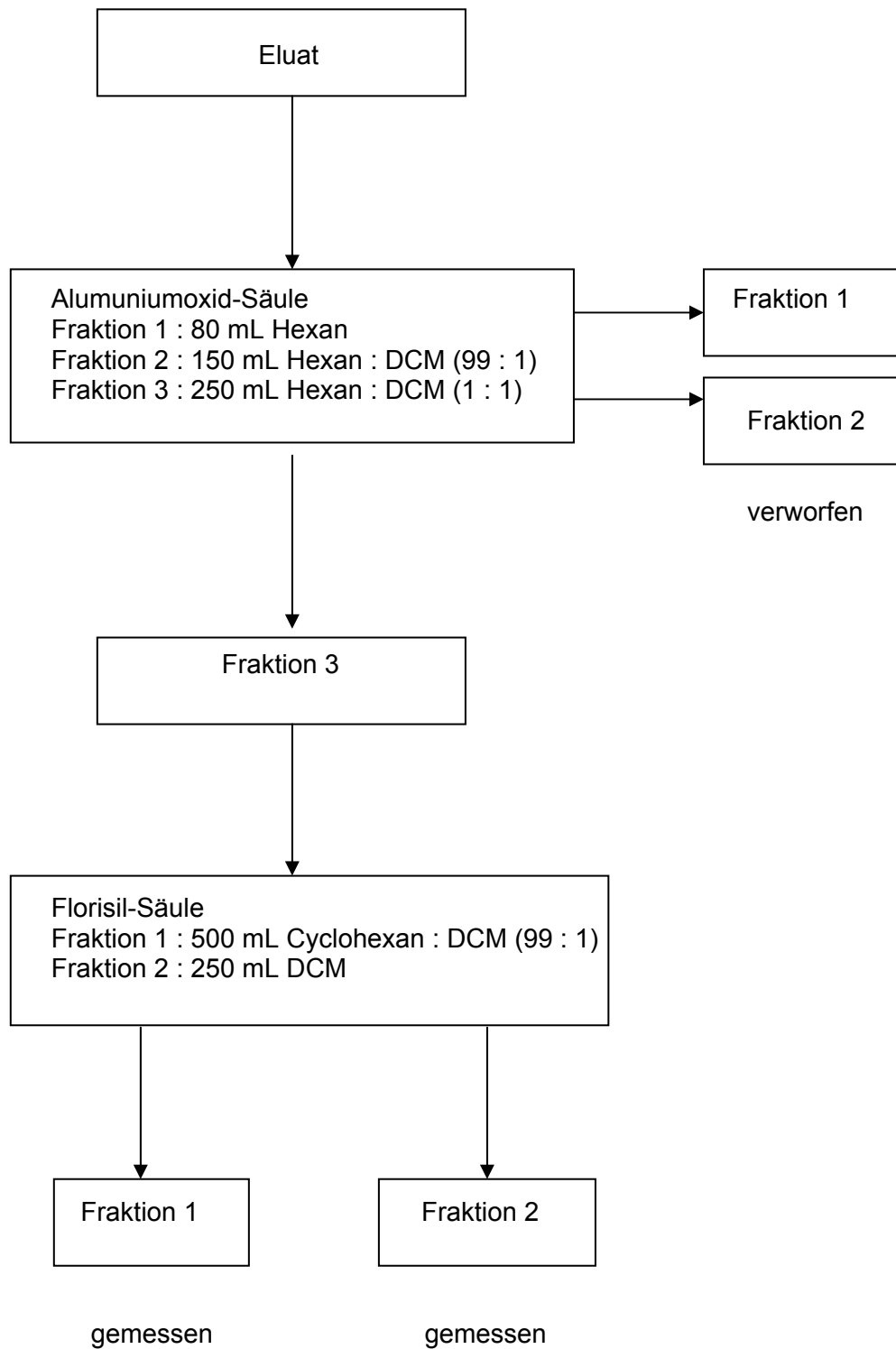
Tab. 7: Allgemeine Bedingungen zur Quantifizierung von Terphenylen

Temperaturprogramm GC-Injektor	80 °C (1 min) - 250 °C / min - 300 °C (15 min)
Temperaturprogramm von Ofen	90 °C (2 min) - 10 °C/min - 300 °C (30 min)
Säule (DB 5)	L: 28 m LD: 0,25 mm, Filmdicke: 2,5 µm
Gasdruck	65 kPa
Transferline	280 °C
Fluss total	50 mL / min
Ionenmassen (m/z)	264,40/266,40 298,40/300,40 332,40/334,45 366,40/368,45 402,45/404,45 436,45/438,45 713,00/715,95

2.2.7. Analytik-Schema von Terphenylen

Das analytische Verfahren zur Quantifizierung coplanarer Terphenyle wird im folgenden Schema zusammengefasst.





3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1. Synthesen

3.1.1. Syntheseprodukte der Sandmeyer-Reaktion

Zur Darstellung von Benzolen verschiedenen Bromierungsgrades kann die Sandmeyer-Reaktion verwendet werden. Bei der Synthese von 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol aus 2,5-Dichlor-p-benzoldianilin wurden außer dem Hauptprodukt Dichlordibrombenzol die Nebenprodukte Dichlortribrombenzol (m/z 384), Dichlordibromanilin (m/z 319), erhalten. Das Produktschema ist in Abbildung 17 dargestellt.

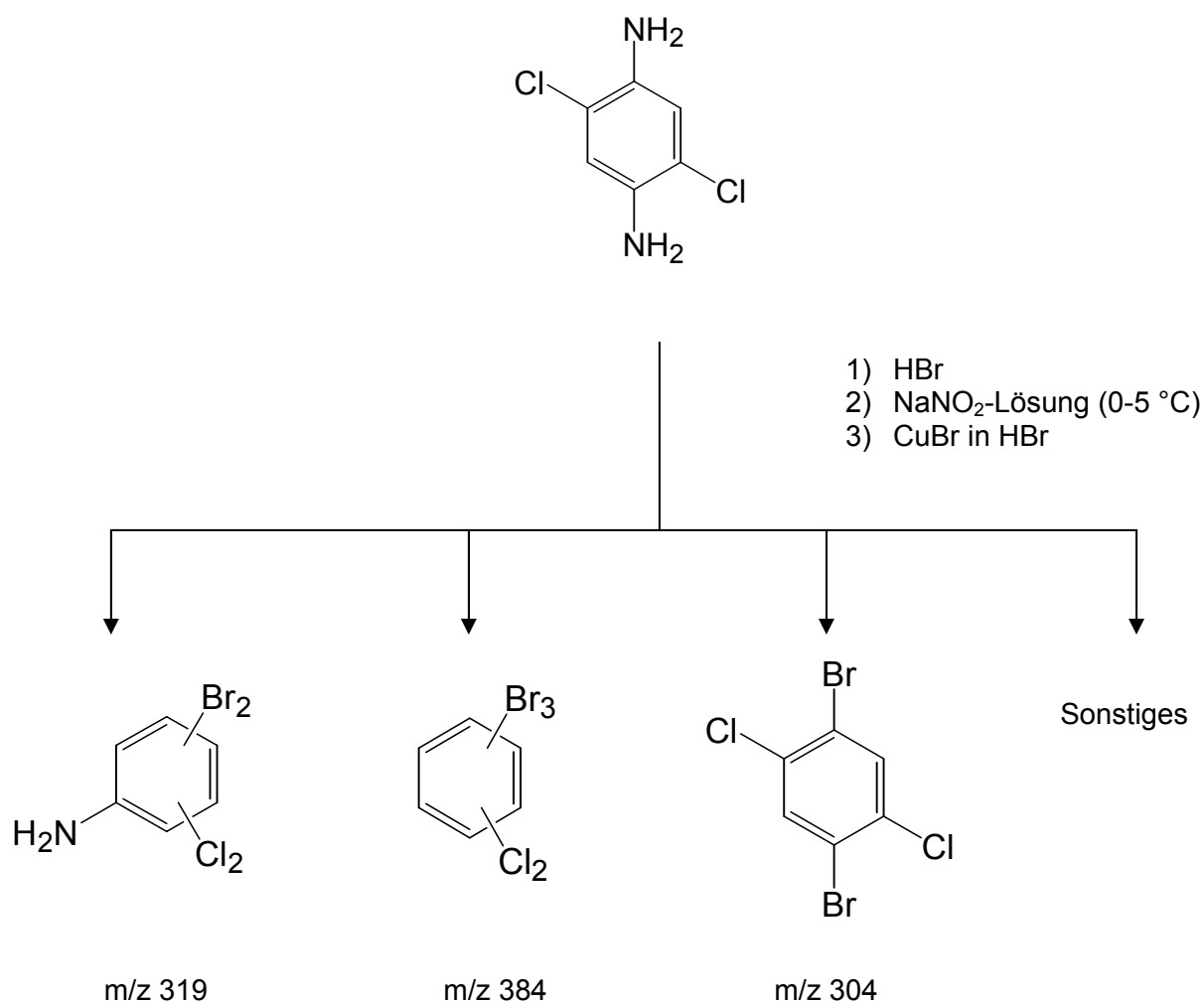


Abb. 17: Zusammensetzung des Rohproduktes der Sandmeyer-Reaktion aus dem Edukt 2,5-Dichlor-p-benzoldianilin nach Identifizierung mit GC/MS

Nach der Extraktion mit Diethylether betrug der Anteil von Dichlor-p-dibrombenzol im Reaktionsgemisch 48% nach einer Identifizierung mit GC/MS (siehe Anhang 1). Dieses Produkt diente als Edukt für den weiteren Reaktionsschritt, die Suzuki-Kupplung. Zwei Standards hexachlorierter Terphenyle wurden dadurch hergestellt.

Bestimmte Terphenylkongenere konnten mit Hilfe der Suzuki-Kupplung synthetisiert werden, sofern kommerziellen Edukte erhältlich waren. Einige Chlorbrombenzol-Edukte zu dieser Synthese mußten allerdings erst über die Sandmeyer-Reaktion hergestellt werden. Bei dieser Reaktion findet eine Substitution der Amingruppe über die Bildung von Diazoniumsalzen durch Nukleophile (Cl^- , I^- , CN^- , RS^- , HO^-) statt. Normalerweise erfolgt diese Reaktion katalysiert durch Kupfer (I). Das Schema der Sandmeyer-Reaktion ist in Abb. 18 gezeigt.

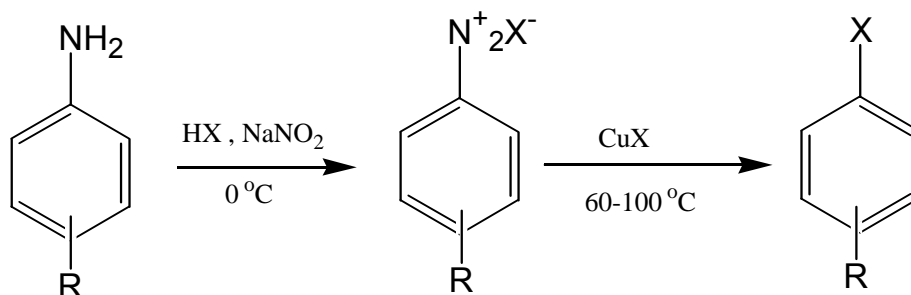


Abb. 18: Mechanismus der Sandmeyer-Reaktion

3.1.2. Syntheseprodukte der Suzuki-Kupplung

Es wurden die Synthesen von 5 ortho-substituierten Terphenylen durchgeführt. Alle Kongenere wurden in dieser Arbeit mittels Suzuki-Kupplung mit Katalysator $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ synthetisiert. Insgesamt wurden drei hexachlorierte Terphenyle und ein tetrachloriertes Terphenyl hergestellt. Davon wurden zwei Kongenere, 2',3,3',4,4',5' Hexachlor-p-terphenyl und 2',3,3',5,5',5' Hexachlor-p-terphenyl, mit dem Edukt 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol hergestellt, da dieses Brombenzol nicht kommerziell erhältlich ist.

Bei der Terphenylsynthese wurden keine reinen Produkte erhalten, da bei der Reaktion Terphenyle unterschiedlichen Chlorierungsgrades erhalten werden. Beispielsweise entstanden bei der Synthese von hexachlorierten Terphenylen auch Biphenyle, mono-, di-, tri-, tetra-, penta- und hexachlorierte Terphenyle. Dies geschah wahrscheinlich wegen der Dechlorierung der Produkte während der Reaktion. Ebenfalls können chlorierte Biphenyle auf Grund von zwei halogenierten Aromatengruppen in der Reaktion erzeugt werden. Von daher ist ein passendes Aufreinigungsverfahren erforderlich, um Nebenprodukte zu

entfernen. Als Aufreinigungsverfahren wurden Säulenchromatographie mit dem Adsorbent Kieselgel, Waschen mit Diethylether und Umkristallierung mit DCM angewendet. Das Produktschema der Suzuki-Kupplung ist in Abbildung 19 gezeigt.

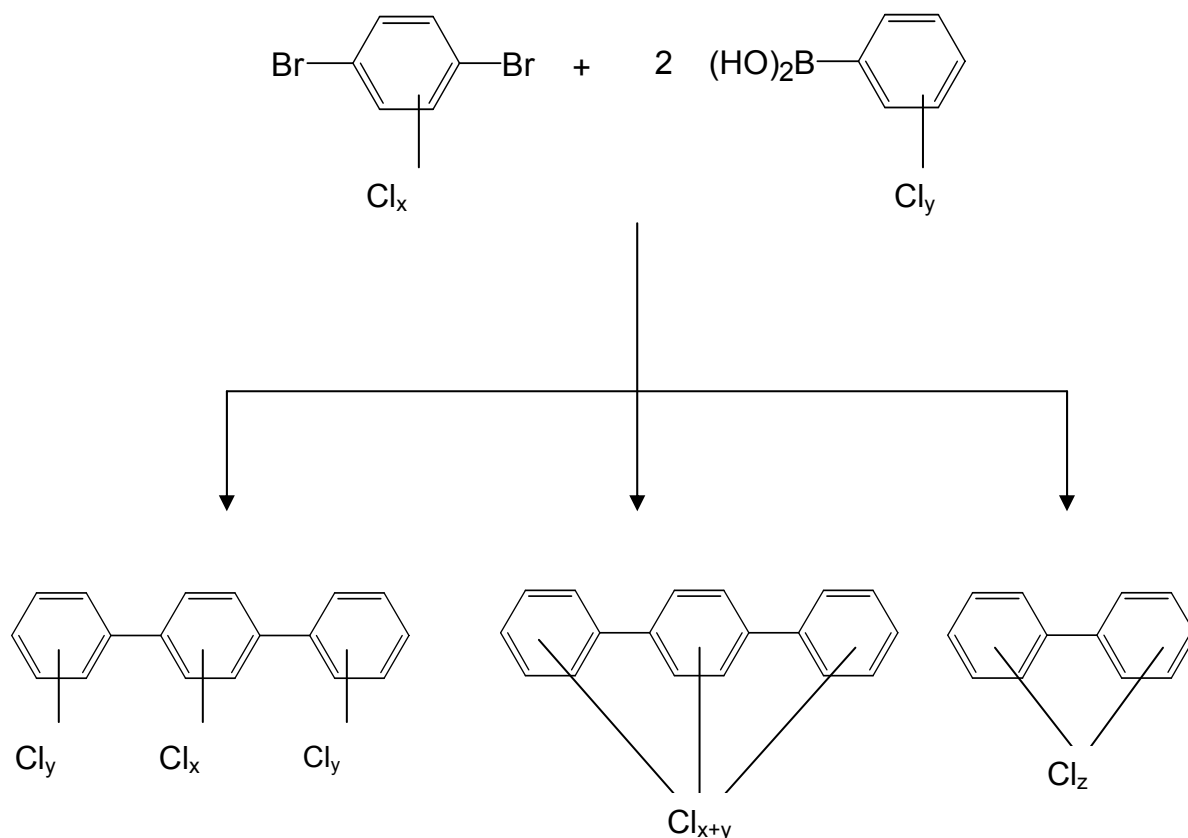


Abb. 19: Das allgemeine Produktschema der Suzuki-Kupplung

a) 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl

2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl wurde mittels einer Reaktion von 2,3,5-Trichlorbenzolboronsäure und 1,3-Dibrombenzol dargestellt. Bei dieser Synthese traten Kongenere mit unterschiedlichen Chlorierungsgraden und Biphenyle auf. Das Gaschromatogramm des Rohproduktes ist in Abbildung 20 dargestellt. Dort sind ein Hauptprodukt (RT 29,1) und einige Nebenprodukte zu sehen.

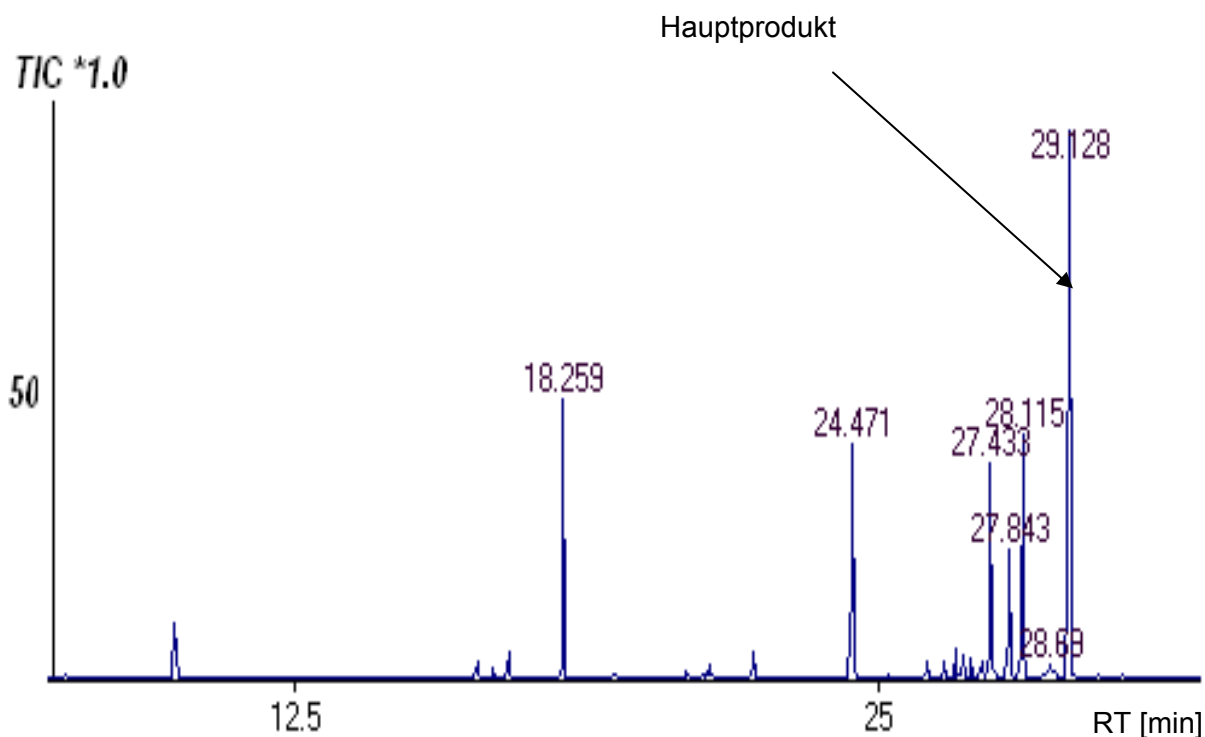


Abb. 20: GC/MS-Spektrum des Rohproduktes einer Synthese von 2,3,5-Trichlorbenzolboronsäure und 1,3-Dibrombenzol

Der Anteil des Hauptprodukts 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl in der Reaktionsmischung betrug nach GC/MS 42% (siehe Abb. 20). Die Nebenprodukte der Synthese bestanden nach der Identifizierung mit GC/MS hauptsächlich aus tetrachlorierten und pentachlorierten Terphenylen (beide Kongenere 24%), Biphenylen (10%) und in geringer Menge anderen Nebenprodukte wie zum Beispiel hexachlorierte Terphenyle, Triphenylphosphin und Triphenylphosphid. Die Nebenprodukte des tetrachlorierten, pentachlorierten und in geringer Menge hexachlorierten Terphenyle lagen bei der GC/MS Messung in einem engen Retentionszeit-Bereich mit dem Hauptprodukt. Ein entsprechendes Verfahren zur Reinigung des Hauptprodukts 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl ist daher erforderlich. Das Produktschema der Rohprodukte wird in Abbildung 21 gezeigt.

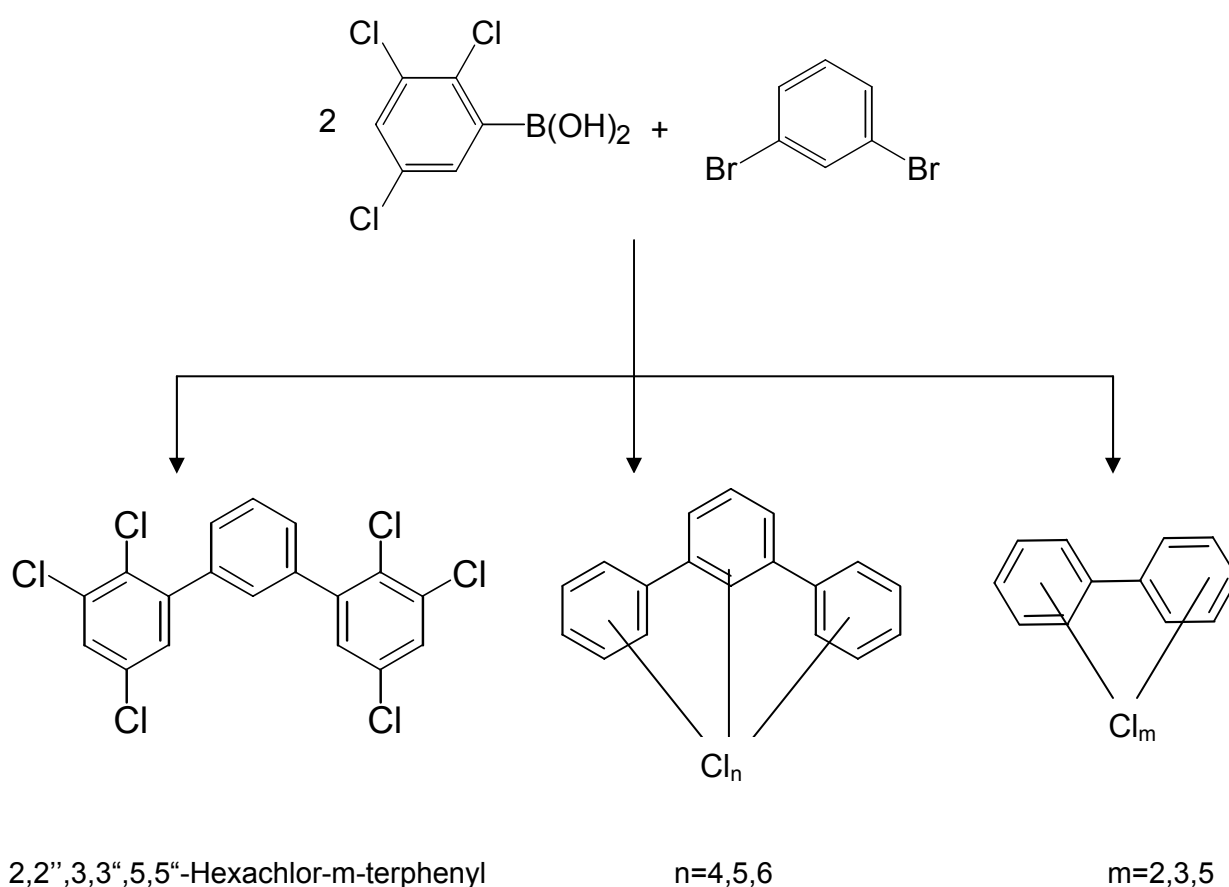
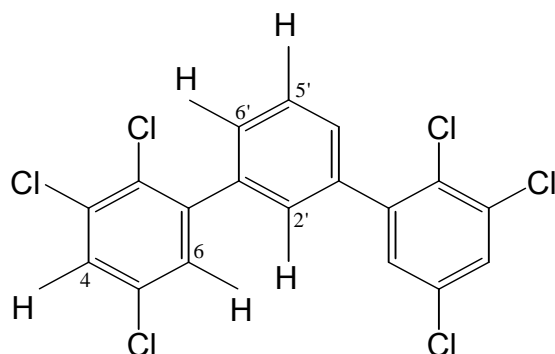


Abb. 21: Rohprodukte einer Synthese von 2,2',3,3',5,5'-Hexachlor-m-terphenyl aus 2,3,5-Trichlorbenzolboronsäure und 1,3-Dibrombenzol nach Identifizierung mit GC/MS

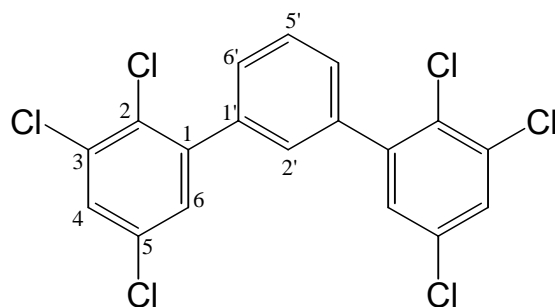
Das Aufreinigungsverfahren bestand aus drei Schritten (siehe Material und Methode, S. 28). Das erste und zweite Verfahren sind Säulenchromatographie mit Kieselgel zum Entfernen von Nebenprodukten wie Biphenyle und Terphenyle. Das erste ist dafür da, alle möglichen chlorierten Biphenyle und mono bis trichlorierte Terphenyle, das zweite für alle tetrachlorierte bis hexachlorierte Terphenyle zu entfernen. Als drittes Verfahren wurde eine Umkristallisierung in DCM durchgeführt. Der Feststoff wurde abschließend mit Hexan gewaschen. Die Ausbeute dieser Synthese betrug 32% mit einer Reinheit nach GC/MS Identifizierung 92%. Das Hauptprodukt wurde mit ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, in CDCl_3):



H-5' : $\delta = 7,53$ (td, 1H);
 $3J(\text{H,H})=7,74$ Hz; $5J(\text{H,H})=0,56$ Hz
H-4 : $\delta = 7,50$ (d, 2H);
 $4J(\text{H,H})=2,48$ Hz
H-6' : $\delta = 7,44$ (dd, 2H);
 $3J(\text{H,H})=7,74$ Hz; $4J(\text{H,H})=1,83$ Hz,
H-2' : $\delta = 7,42$ (td, 1H);
 $4J(\text{H,H})=1,83$ Hz; $5J(\text{H,H})=0,56$ Hz
H-6 : $\delta = 7,29$ (d, 2H);
 $4J(\text{H,H})=2,48$ Hz

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, in CDCl_3):



C-1 : $\delta = 142,96$; C-1' : $\delta = 138,22$;
C-3 : $\delta = 134,48$; C-5 : $\delta = 132,61$;
C-2' : $\delta = 129,96$; C-2 : $\delta = 129,85$;
C-6 : $\delta = 129,51$; C-4 : $\delta = 129,37$;
C-6' : $\delta = 129,11$; C-5' : $\delta = 128,36$

Abb. 22: Spektrendaten von 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl mit $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz)

b) 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl

Die Herstellung von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl erfolgte mit einer Reaktion von 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol und 3,5-Dichlor-p-benzolboronsäure. Das Edukt dieser Reaktion, 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol wurde vorher mittels einer Sandmeyer-Reaktion synthetisiert. 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol hatte eine Reinheit von 65%. Durch diese Synthese wurde ebenfalls ein Mischprodukt von Terphenylen erzeugt. Das Gaschromatogramm der Reaktionsmischung ist in Abbildung 23 gezeigt.

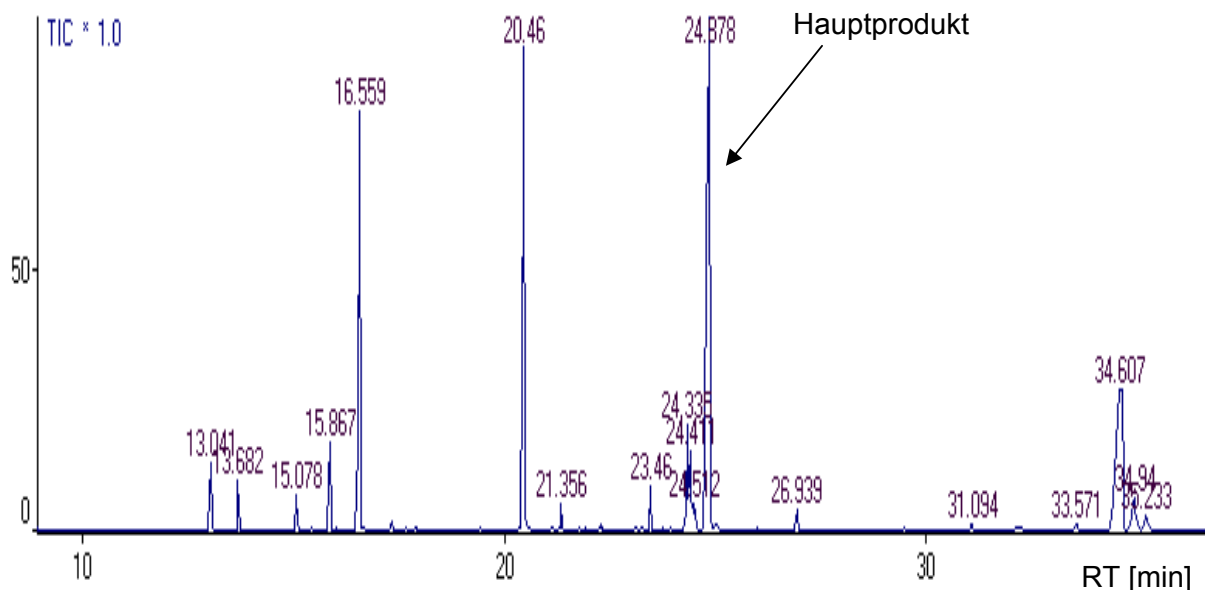


Abb. 23: GC/MS-Spektrum des Rohproduktes der Synthese von 2',3,3',5,5',5'-Hexachlor-p-terphenyl

Das Rohprodukt dieser Synthese bei der Identifizierung mit GC/MS besteht aus 2',3,3',5,5',5'-Hexachlor-p-terphenyl (Hauptprodukt), dichlorierten Biphenylen (m/z 222), tetrachlorierten Biphenylen (m/z 292), Triphenylphosphinen (m/z 277), pentachlorierten Terphenylen (m/z 402), und hexachlorierten Terphenylen (m/z 436) (Nebenprodukte). Das Hauptprodukt 2',3,3',5,5',5'-Hexachlor-p-terphenyl beträgt etwa 38% gemäß Summe der Peakflächen (siehe Abb. 23). Das Produkt der Synthese wird in Abbildung 24 gezeigt.

Als Aufreinigung erfolgte zweimaliges Waschen mit Diethylether. Ziel dieser Aufreinigung war es, Nebenprodukte wie Biphenyle und Triphenylphosphin zu entfernen. Danach wurde eine Umkristallisation in DCM durchgeführt, um Nebenprodukte wie pentachlorierte Terphenyle und hexachlorierte Terphenyle zu entfernen. Zur weiteren Aufreinigung wurde Säulenchromatographie mit Kieselgel als Absorbent angewendet. Als erstes Lösungsmittel wurde Diethylether verwendet, danach wurde mit DCM weiter eluiert. Die Reinheit von 2',3,3',5,5',5'-Hexachlor-p-terphenyl betrug anschließend nach GC/MS etwa 98%. Die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Daten von 2',3,3',5,5',5'-Hexachlor-p-terphenyl sind in Abbildung 25 gezeigt.

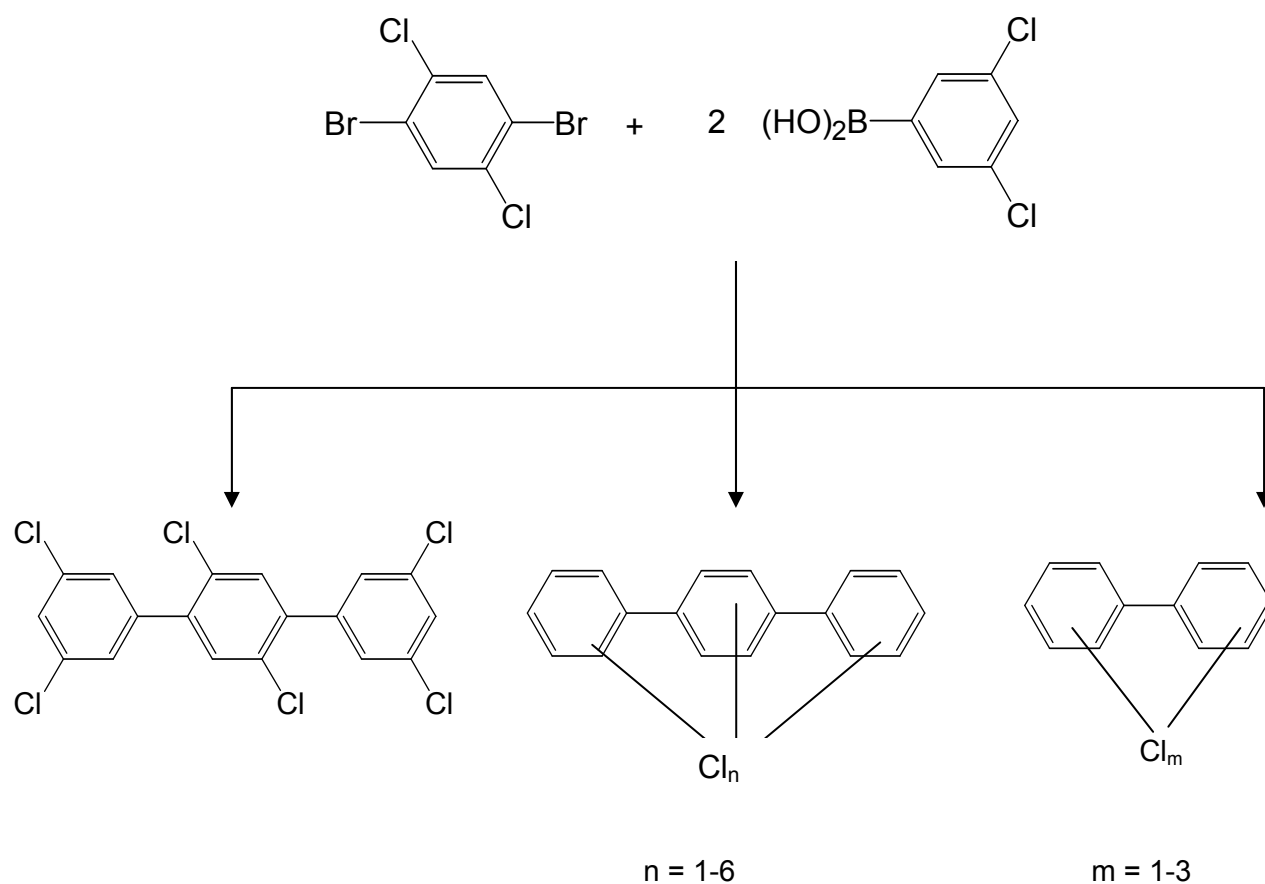
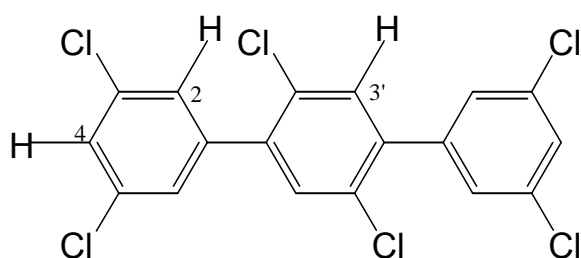


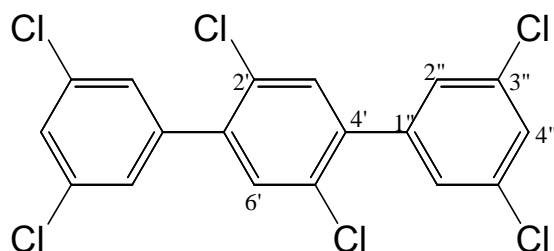
Abb. 24: Rohprodukt-Zusammensetzung nach der Synthese von 2',3,3',5,5',5''-Hexachlor-p-Terphenyl nach der Identifizierung mit GC/MS

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, in CDCl_3):



$\text{H-3'}: \delta = 7,48 \text{ (s, 2H)};$
 $\text{H-4} : \delta = 7,43 \text{ (d, 2H)};$
 $4J(\text{H,H})=1,90 \text{ Hz}$
 $\text{H-2} : \delta = 7,35 \text{ (d, 4H)};$
 $4J(\text{H,H})=1,90 \text{ Hz}$

^{13}C -NMR (100 MHz, in CDCl_3):



C-1'' : δ = 140,15; C-4' : δ = 138,96;
 C-3'' : δ = 134,98; C-6' : δ = 132,19;
 C-2' : δ = 131,02; C-4'' : δ = 128,50;
 C-2'' : δ = 127,80

Abb. 25: Spektrendaten von 2',3,3',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl mit ^1H -NMR (400 MHz) und ^{13}C -NMR (100 MHz)

c) 2',3,3',4,4',5'-Hexachlor-p-terphenyl

So wie bei der Synthese von 2,2',3,3',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl, wurde das Produkt der Sandmeyer-Reaktion, 2,5-Dichlor-p-dibromobenzol, zur Synthese von 2',3,3',4,4',5'-Hexachlor-p-terphenyl verwendet. Die Reaktion erfolgte mit 3,5-Dichlorboronsäure und 2,5-Dichlor-p-dibromobenzol. In dieser Synthese entstanden Kongenere unterschiedlichen Chlorierungsgrades und Biphenyle. Das Gaschromatogramm des Rohproduktes ist in Abbildung 26 gezeigt.

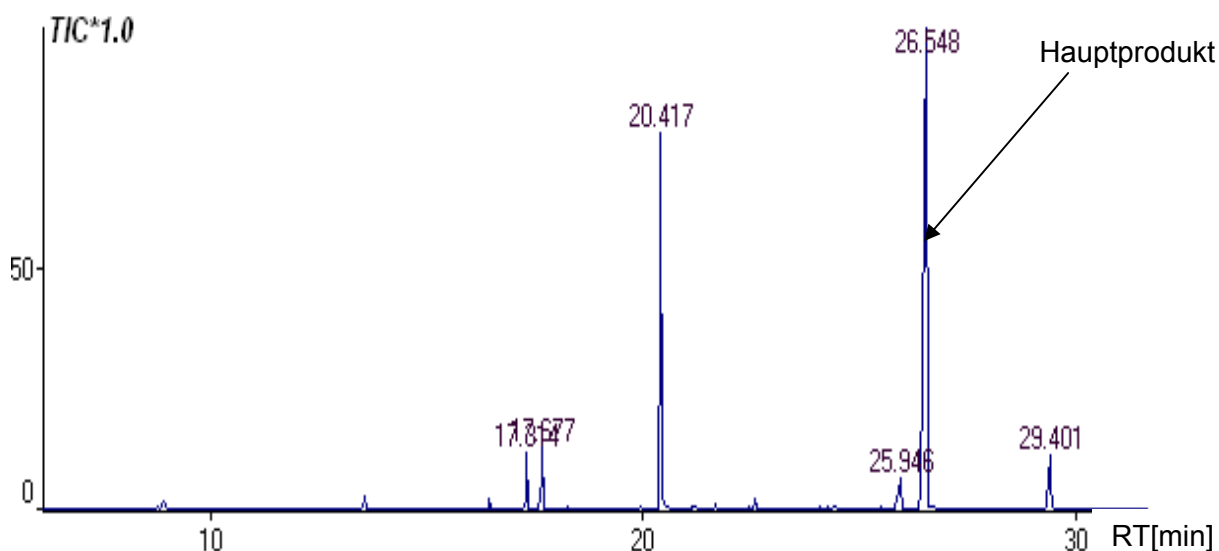


Abb. 26: GC/MS-Spektrum der Rohprodukte der Synthese des 2',3,3',4,4',5'-Hexachlor-p-terphenyls

Die Rohproduktzusammensetzung wird schematisch in Abb. 27 gezeigt.

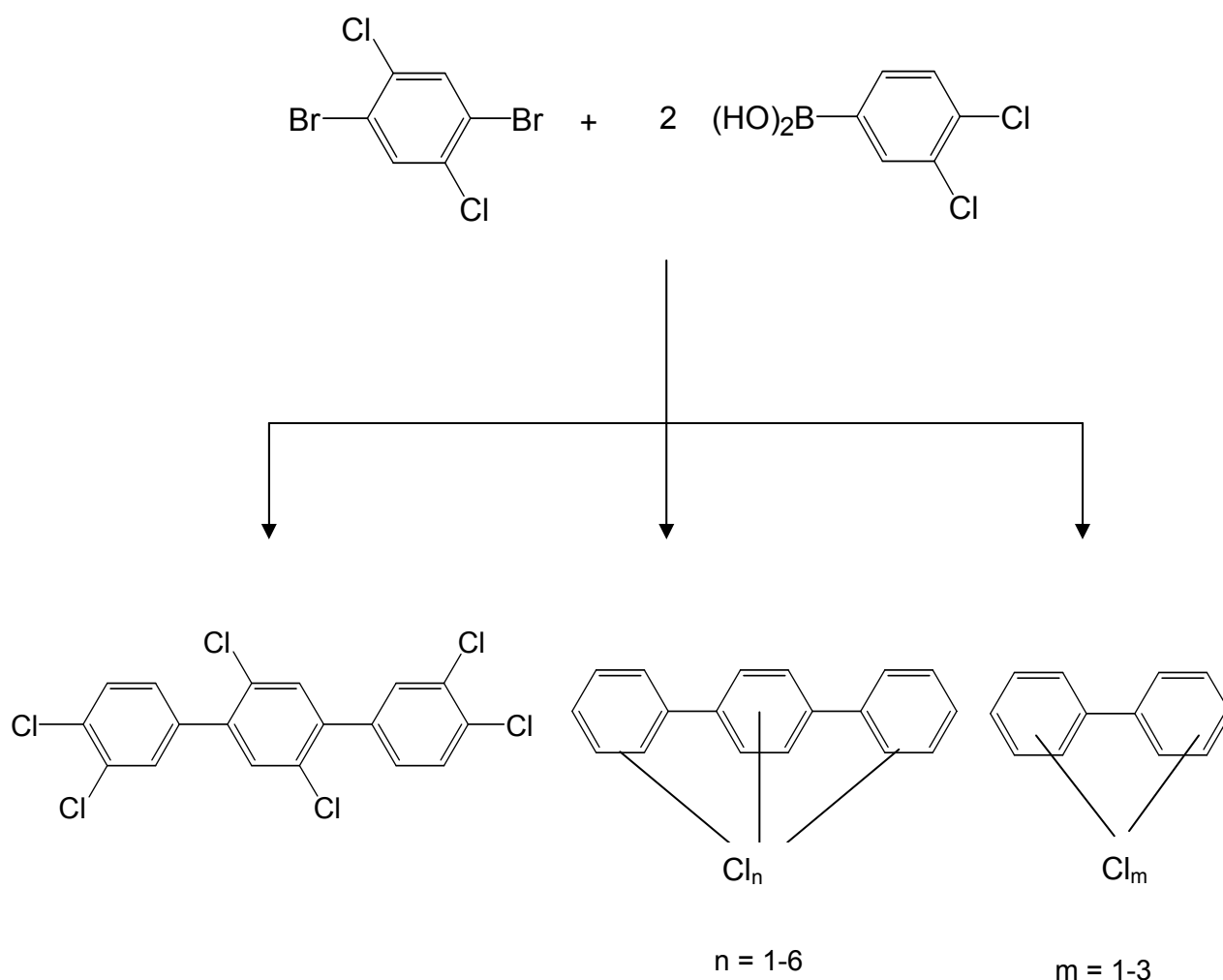
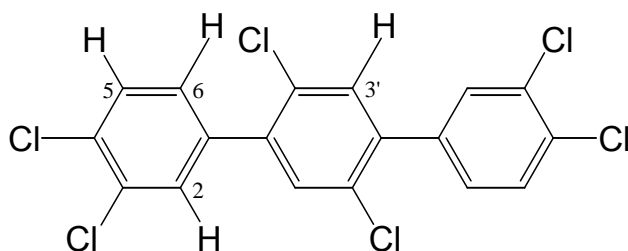


Abb. 27: Zusammensetzung des Rohproduktes der Synthese von 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl aus 2,3,5-Trichlorbenzolboronsäure und 1,3- Dibrombenzol nach Identifizierung mit GC/MS

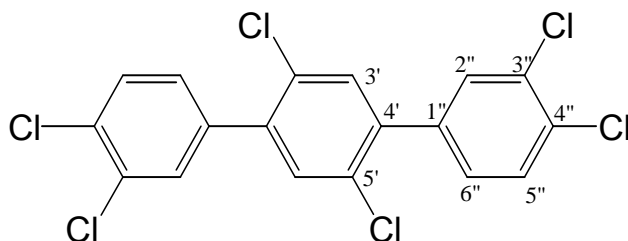
Die Nebenprodukte beinhalten Biphenyle und monochlorierte bis hexachlorierte Terphenyle in einem engen Retentionszeit-Bereich. Das Aufreinigungsverfahren wurde mit zweimaligem Waschen mit Diethylether, Umkristallisieren in DCM und letztendlich Säulenchromatographie mit Kieselgel (gleiches Verfahren wie 2',3,3'',5,5'',5'-Hexachlor-p-terphenyl) durchgeführt. Die Spektrendaten (^1H -NMR und ^{13}C -NMR) von 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl in Abbildung 28 gezeigt.

^1H -NMR (300 MHz, in CDCl_3):



H-2: $\delta = 7,56$ (d, 2H);
 $3J(\text{H,H})=8,45$ Hz
H-5: $\delta = 7,55$ (d, 2H);
 $3J(\text{H,H})=8,45$ Hz
H-3': $\delta = 7,45$ (s, 2H);
H-6: $\delta = 7,32$ (d, 2H);
 $3J(\text{H,H})=8,45$ Hz;
 $4J(\text{H,H})=2,09$ Hz

^{13}C -NMR (100 MHz, in CDCl_3):



C-1'' : $\delta = 138,97$; C-4' : $\delta = 137,31$;
C-3'' : $\delta = 132,77$; C-4'' : $\delta = 132,58$;
C-3' : $\delta = 132,18$; C-2'' : $\delta = 131,15$;
C-5' : $\delta = 131,00$; C-5'' : $\delta = 130,34$;
C-6'' : $\delta = 128,66$

Abb. 28: Spektrendaten (^1H - und ^{13}C -NMR) von 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl

Weiterhin wurde das vierfach ortho-substituierte 2,2',2'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl mit dem Edukt der Sandmeyer-Reaktion, 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol, synthetisiert. Gemäß GC/MS war der Gehalt an 2,2',2'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl in dem Rohprodukt sehr gering ($< 5\%$). Von daher wurde kein weiterer Versuch zur Aufreinigung dieses Produkts durchgeführt. 2,2',2'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl hat vier Chloratome in den ortho-Positionen. Eine Verknüpfung während der Reaktion von 2,5-Dichlor-dibrombenzol mit 2,5-Dichlorbenzolboronsäure konnte in dieser Synthese nicht erzielt werden. Sterische Hinderungen in der C-C Verknüpfungsphase der Aromaten verursachte möglicherweise eine geringe Ausbaute an 2,2',2'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl. Das GC/MS Chromatogramm des Rohprodukts ist in der Abbildung 29 gezeigt.

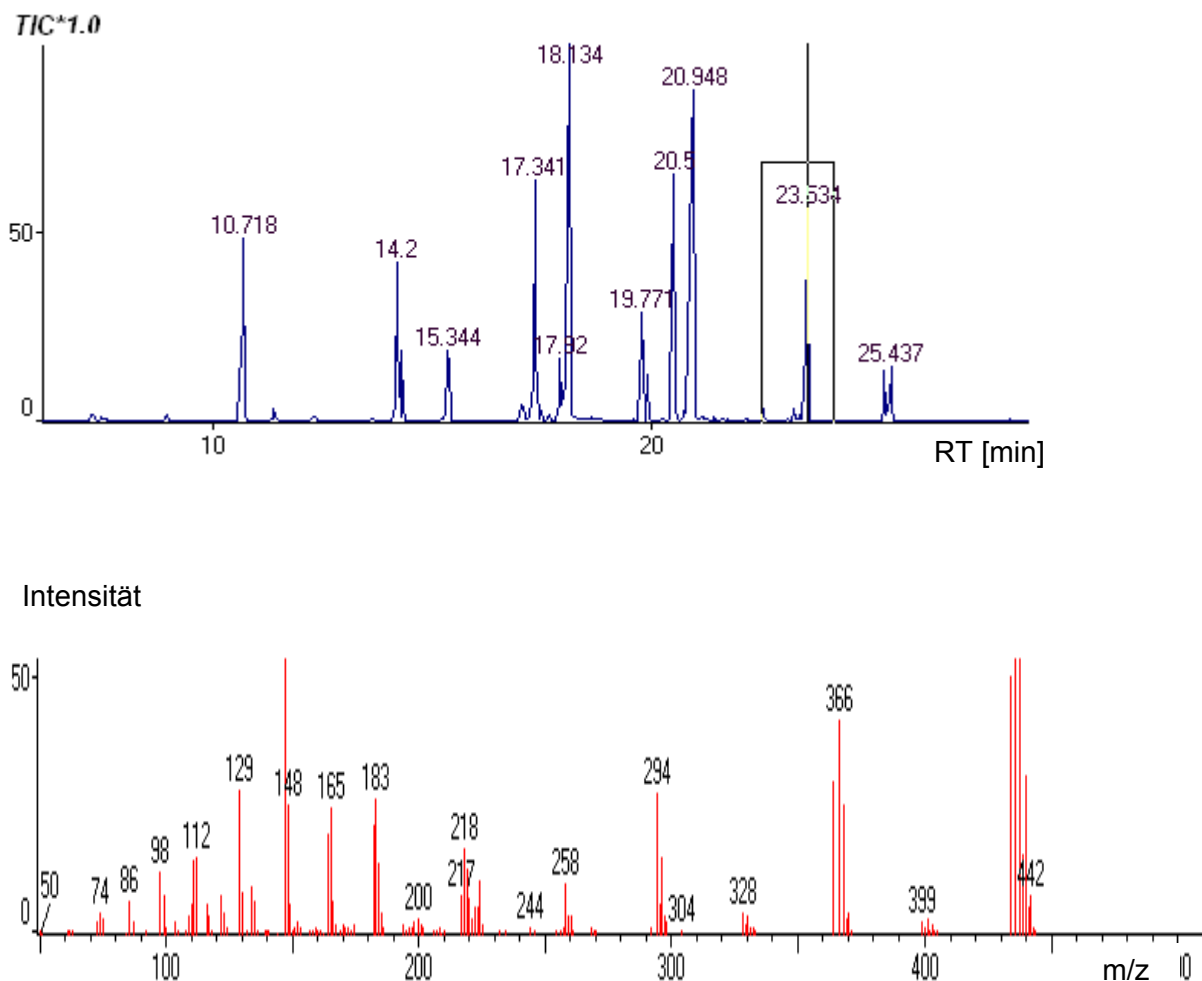


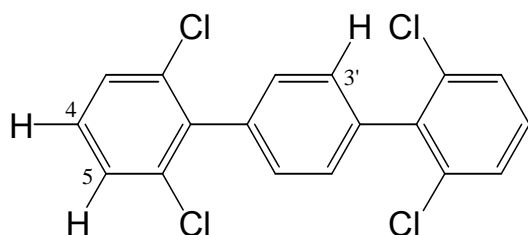
Abb. 29: GC/MS Chromatogramm des Rohproduktes der Synthese von 2,2',2'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl (oben) und Spektrum von 2,2',2'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl (unten)

d) 2,2'',6,6''-Tetrachlor-p-terphenyl

Ein vierfach ortho-chloriertes Kongener wurde zur Methodenentwicklung der PCT-Analytik benötigt. Dafür wurde 2,2'',6,6''-Tetrachlor-p-terphenyl mittels der Reaktion von 2,6-Dichlorbrombenzol und 1,4-Benzoldiborsäure hergestellt. Bei der Synthese dieses Tetrachlorterphenyls wurden andere Nebenprodukte gebildet als bei der Synthese der hexachlorierten Terphenyle. Die möglichen Nebenprodukte, die während der Reaktion entstanden, sind im Vergleich zu einer Synthese des hexachlorierten Terphenyls geringer. Zur Aufreinigung des Hauptprodukts ist eine Säulenchromatographie mit Kieselgel ausreichend (siehe Material und Methoden, s. 33). Das Produkt dieser Synthese besitzt nach Clean-up

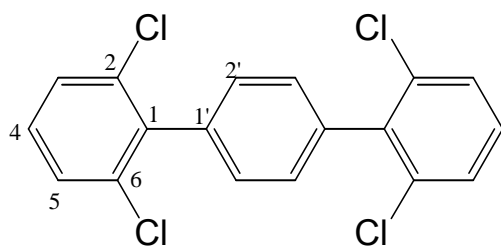
gemäß GC/MS-Messung eine Reinheit 98%. Die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektrendaten von 2,2',6,6''-Tetrachlor-p-terphenyl sind in Abb. 30 gezeigt.

^1H -NMR (400 MHz, in CDCl_3):



H-5 : $\delta = 7,43$ (d, 4H);
 $3J(\text{H,H}) = 7,95$ Hz
H-3' : $\delta = 7,35$ (s, 4H);
H-4 : $\delta = 7,24$ (t, 2H);
 $3J(\text{H,H}) = 7,95$ Hz

^{13}C -NMR (100 MHz, in CDCl_3):



C-1 : $\delta = 139,30$; C-1' : $\delta = 136,55$;
C-6 : $\delta = 135,00$; C-2' : $\delta = 129,42$;
C-4 : $\delta = 129,07$; C-5 : $\delta = 128,10$

Abb. 30: Spektrendaten (^1H -NMR und ^{13}C -NMR) von 2,2',6,6''-Tetrachlor-p-terphenyl

3.1.3. Charakterisierung hexachlorierter Terphenyle mit GC-FTIR

Eine alternative Methode zur Identifizierung von PCT wurde bereits von Grunenber (2003) vorgestellt. Die Methode wurde allerdings bis heute nur an 4 Kongeneren getestet. Es wurden nun mehr Terphenyle mit gleichem Chlorierungsgrad in dieser Arbeit weiterhin überprüft. Hierbei handelte es sich um hexachlorierte Terphenyle. Fünf weitere hexachlorierte Terphenyle wurden im Rahmen dieser Arbeit mit GC-FTIR gemessen und die erhaltenen Spektren mit den theoretisch berechneten Spektren verglichen. In diesem Verfahren wurde der Unterschied des Substitutionsmusters von allen Kongeneren untersucht. Die entsprechenden Spektren hexachlorierter Terphenyle wurden sowohl für eine Terphenylcharakterisierung als auch für eine Winkeluntersuchung zwischen zwei Bindungen angewendet. Die coplanare Form von allen fünf hexachlorierten Terphenylen wurde durch

die Winkelberechnung vorausgesagt. Die erhaltenen FT-IR und Gaussian-berechnete Spektren von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl, 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl, 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl, 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl und 3,3'',4,4'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl sind in Abbildung 31, 32, 33, 34 und 35 dargestellt.

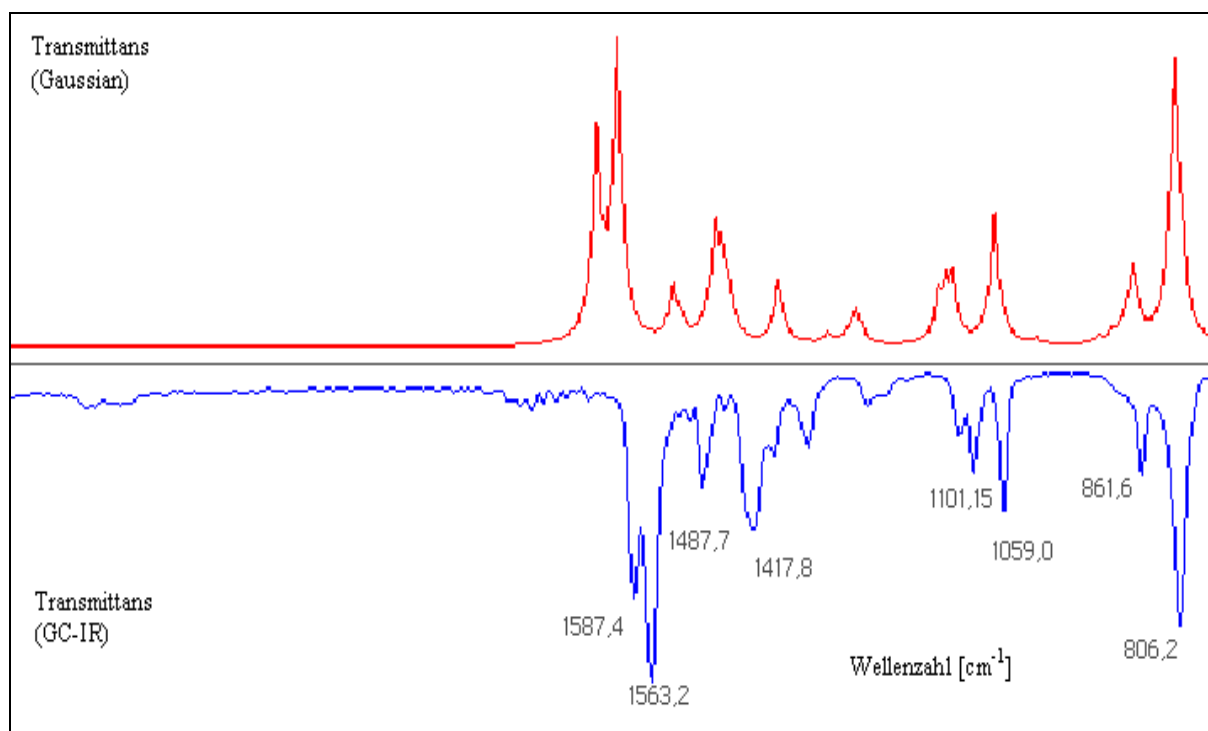


Abb. 31: IR-Spektren von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl (oben: berechnet, unten: gemessen)

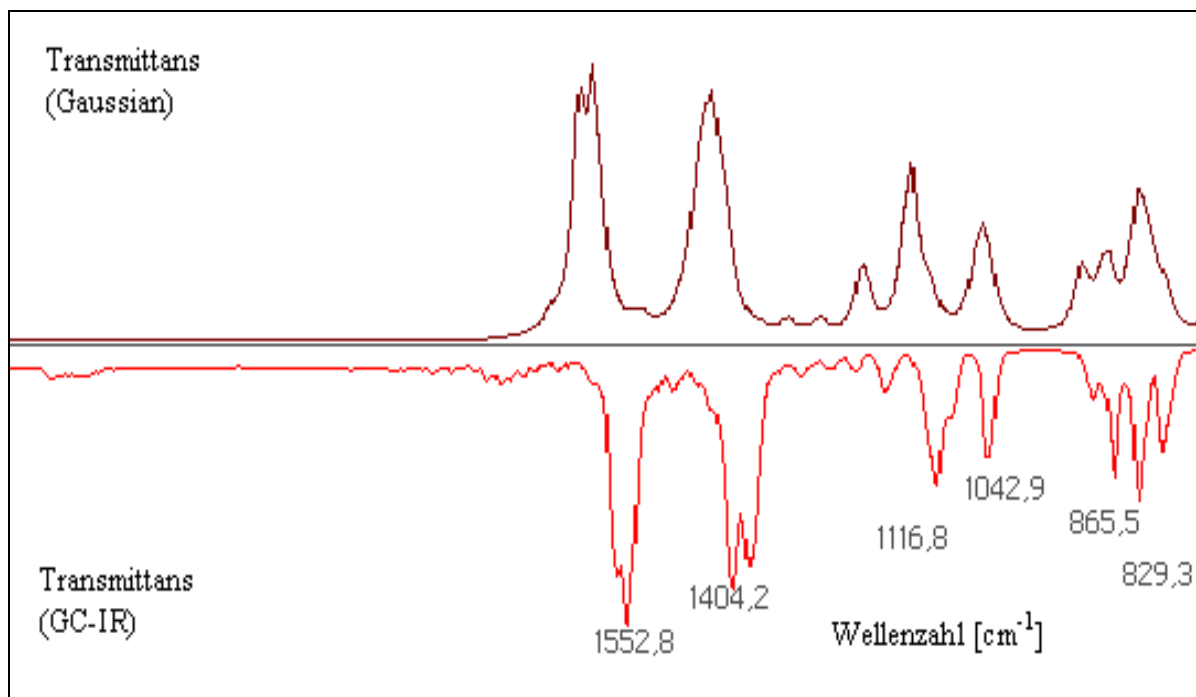


Abb. 32: IR-Spektren von 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl (oben: berechnet, unten: gemessen)

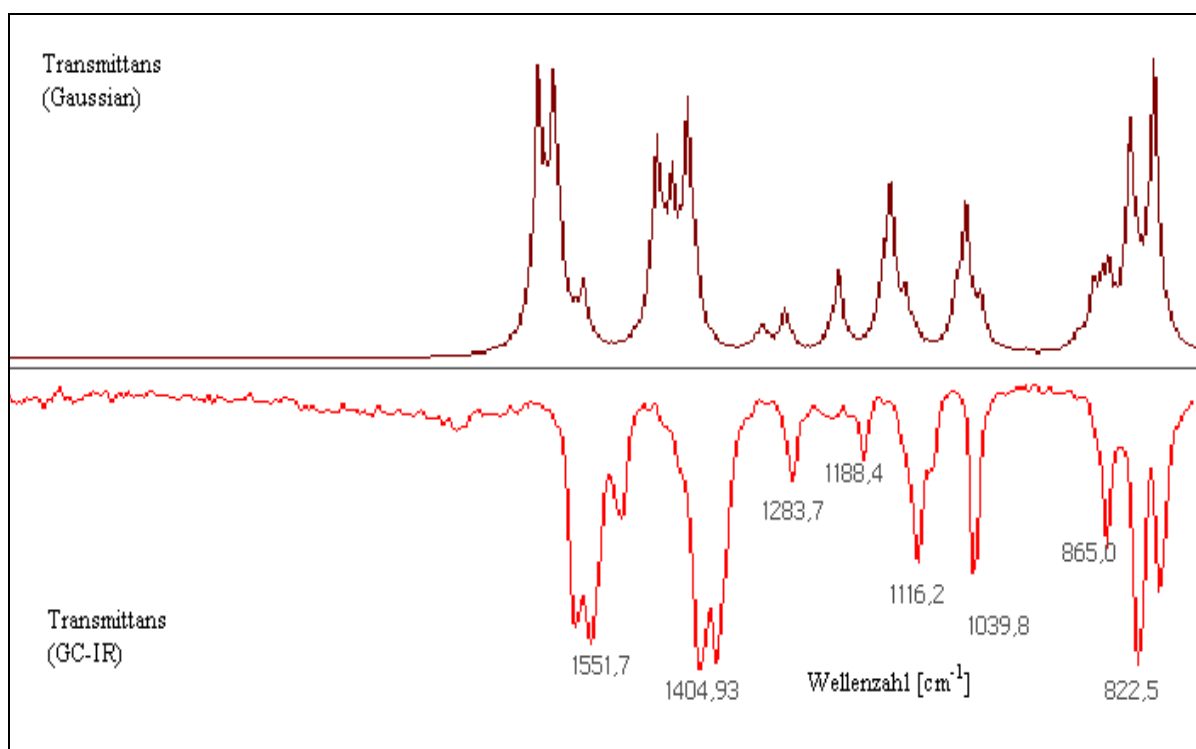


Abb. 33: IR-Spektren von 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl (oben: berechnet, unten: gemessen)

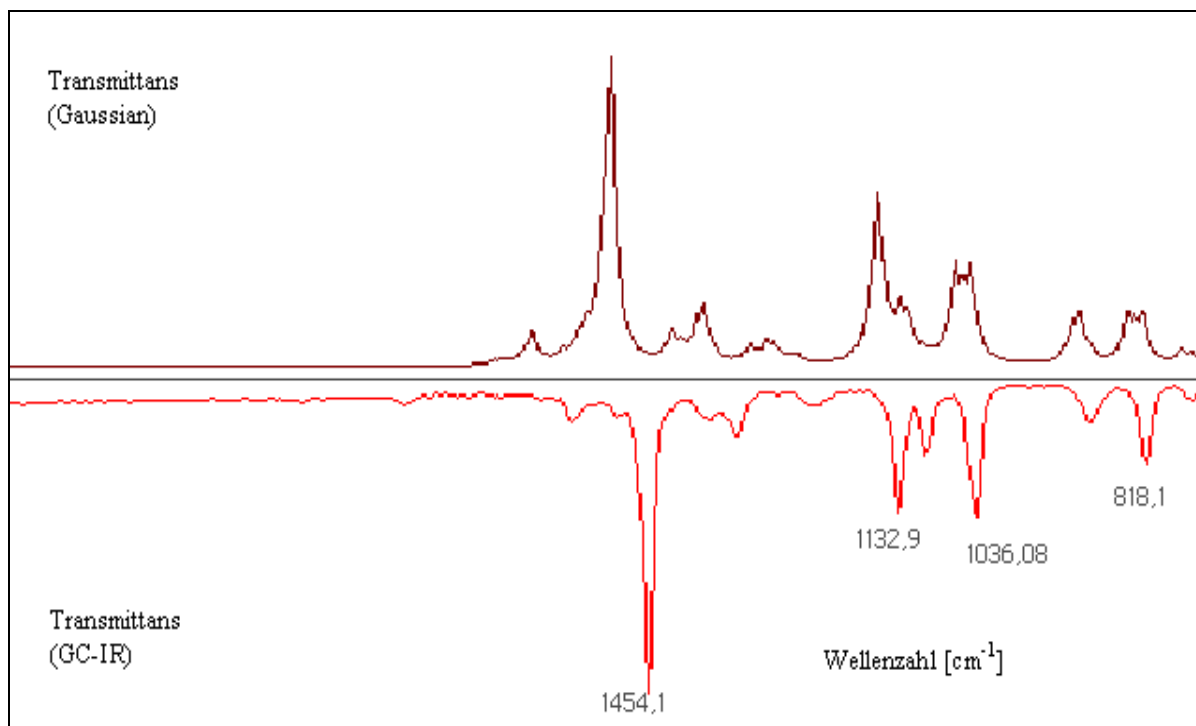


Abb. 34: IR-Spektren von 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl (oben: berechnet, unten: gemessen)

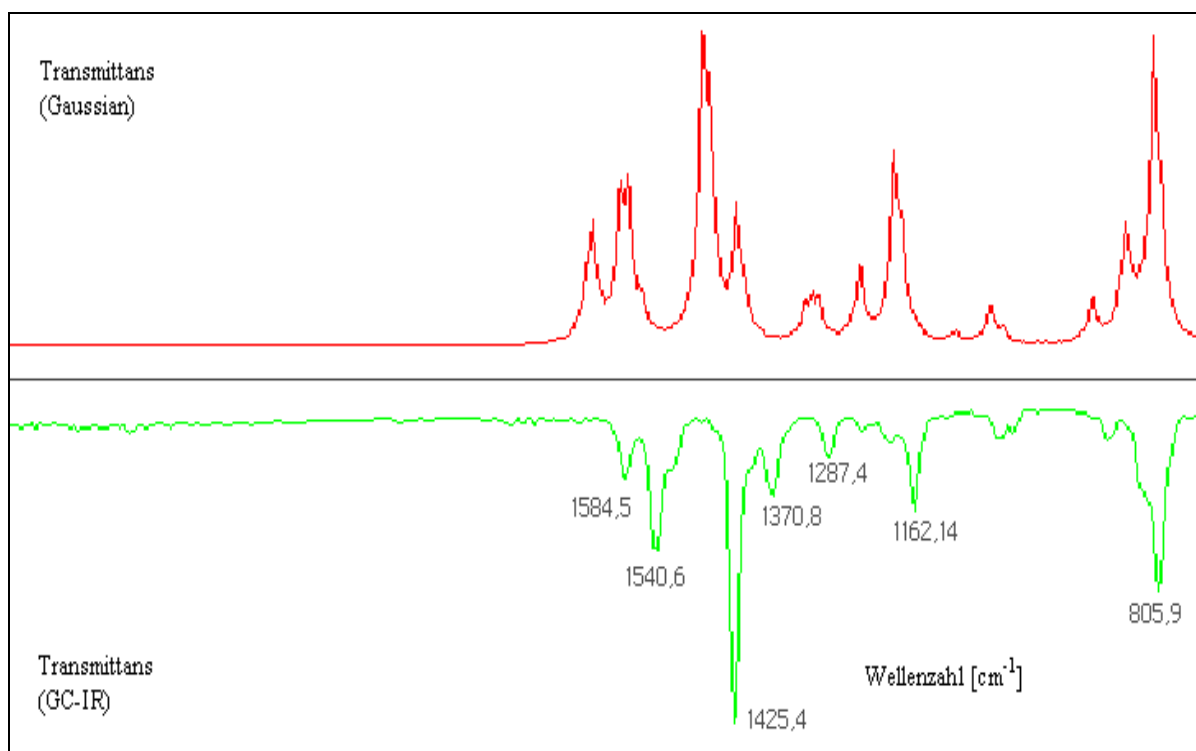


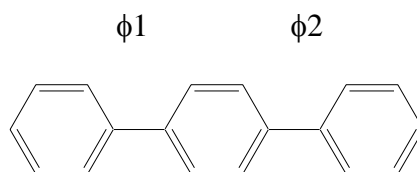
Abb. 35: IR-Spektren von 3,3'',4,4'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl (oben: berechnet, unten: gemessen)

Die theoretisch berechneten Spektren wurden mit den Gasphasen FT-IR-Spektren von allen hexachlorierten Terphenylen verglichen. Die wichtigen Spektrensignale der Vibrationen von hexachlorierten Terphenylen wurden beurteilt. Signale über 1500 cm^{-1} stellen dominante C-H *in-plane* Biegewinkel dar. Starke Signale in dieser Wellenzahl sind eine Bewegung der ortho-Wasserstoffatome auf die endständigen Ringatome zurückzuführen. Eine starke Kupplung dieses *in-plane* Biege winkels ist mit der C-C-Dehnung zwischen den individuellen Ringaromaten verbunden. Andere wichtige Signale ($<1000\text{ cm}^{-1}$) stellen dominante *out-of-plane* C-H Biege winkel und C-Cl-Dehnungen mit einem starken Signal im Bereich $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ dar.

Vibrationsmuster von hexachlorierten Kongeneren unterscheiden sich wegen ihrer Position von Chloratomen und Wasserstoffatomen auf ihren Ringaromaten. Kongenere, die C-H-Bindungen in der Position 4 und 4" besitzen, haben unterschiedliche Signale als Kongenere, die keine C-H-Bindung besitzen. Kongenere mit dieser C-H Bindung in der Position 4 und 4" sind 2,2",3,3",5,5"-Hexachlor-m-terphenyl, 2',3,3",5,5',5"-Hexachlor-p-terphenyl und 2,2",3,3",5,5"-Hexachlor-p-terphenyl. Diese Kongenere besitzen *in-plane* Bewegungen von ortho-Wasserstoffatomen an den endständigen Ringatomen und C-C-Dehnungen von ihren Ringaromaten. Es entstanden daher zwei deutliche starke Signale in dem Bereich über 1500 cm^{-1} . Im Gegensatz dazu besitzen die Kongenere 2',3,3",4,4",5'-Hexachlor-p-terphenyl und 3,3",4,4",5,5"-Hexachlor-p-terphenyl keine starken Signale in diesem Bereich.

Von Interesse ist die theoretische Berechnung des Drehmomentwinkels von zwei Bindungen zwischen drei Aromaten für die Abschätzung der Coplanarität der Terphenylstruktur. Für analytische Zwecke sollten die Terphenylkongenere auf Grund ihrer unterschiedlichen Coplanarität vor der Quantifizierung separiert werden. Alle fünf Kongenere mit unterschiedlichen Positionen der Chloratome wurden damit in dieser Arbeit berechnet. Die Winkel der hexachlorierten Terphenyle werden in der Tabelle 8 gezeigt.

Tab. 8: Berechnung der Winkeldrehung von fünf hexachlorierten Terphenylen



Kongenerere	$\phi 1$	$\phi 2$
2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor- <i>m</i> -terphenyl (siehe Abb. 35)	$\phi 1 = 55,68^\circ$	$\phi 2 = 59,27^\circ$
2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor- <i>p</i> -terphenyl (siehe Abb. 36)	$\phi 1 = 51,62^\circ$	$\phi 2 = 54,69^\circ$
2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor- <i>p</i> -terphenyl (siehe Abb. 37)	$\phi 1 = -52,99^\circ$	$\phi 2 = 55,78^\circ$
2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor- <i>p</i> -terphenyl (siehe Abb. 38)	$\phi 1 = -58,42^\circ$	$\phi 2 = 55,03^\circ$
3,3'',4,4'',5,5''-Hexachlor- <i>p</i> -terphenyl (siehe Abb. 39)	$\phi 1 = -36,95^\circ$	$\phi 2 = 36,95^\circ$

In den Abbildungen 36-40 sind fünf hexachlorierte Terphenyle in einer dreidimensionalen Darstellung gezeigt.



Abb. 36: 2,2',3,3',5,5'-Hexachlor-m-terphenyl

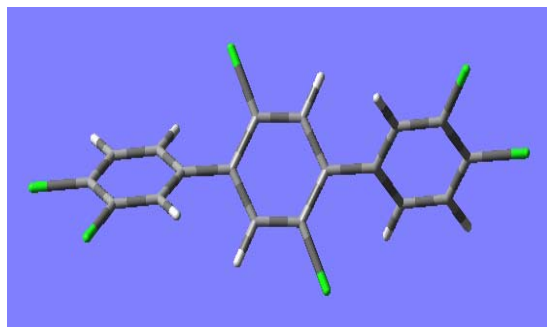


Abb. 37: 2',3,3',4,4',5'-Hexachlor-p-terphenyl

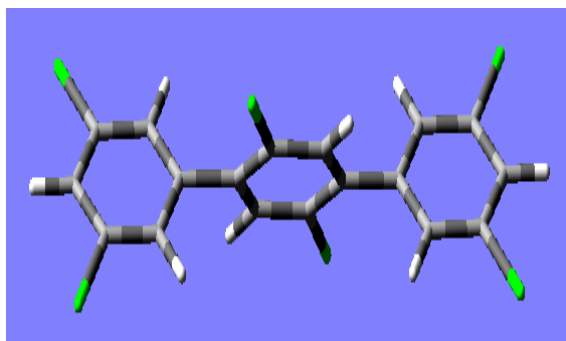


Abb. 38: 2',3,3',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl



Abb. 39: 2,2',3,3',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl

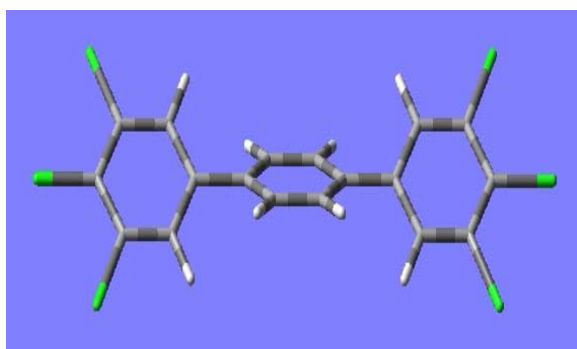


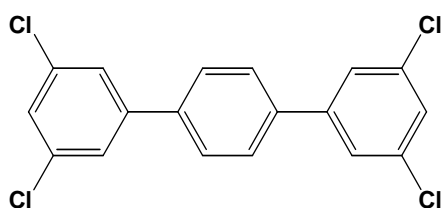
Abb. 40: 3,3',4,4',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl

Abbildung 36-40 zeigen die Kongenere mit unterschiedlichen Positionen der Chloratom auf den Ringaromaten. In dieser Arbeit wurde die Coplanarität von allen Terphenylen mit einer Bewertung ihrer Drehwinkel der Strukturen untersucht. Der erhaltene Drehwinkel wurde danach zu einer Abschätzung ihrer relativen Polarität bei Auftrennung mit einer Säulenchromatographie eingesetzt. In der Tabelle 8 zeigt das nicht-ortho Kongener

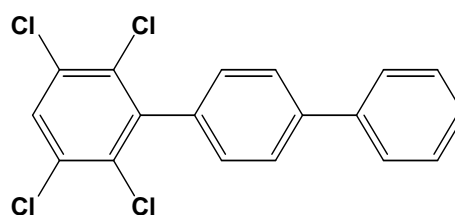
3,3'',4,4'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl den geringsten Drehwinkel im Vergleich zu den anderen hexachlorierten Kongeneren. Der Winkel betrug zwischen dem mittleren Ring und den beiden äußeren Ringen 36,95°, wobei alle Winkel der ortho-substituierten Terphenyle (2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl, 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl, 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl, 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl) über 50° sind. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die ortho-Substitution der Chloratome sich auf den Drehwinkel der Ringaromaten im Kongener auswirkt. Diese Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass eine Auftrennung der Terphenyle in nicht-ortho- und ortho-substituierte Kongenere bei geeigneten Bedingungen der Säulenchromatographie möglich ist.

3.2. Analytik: Methodenentwicklung zu analytischem Verfahren

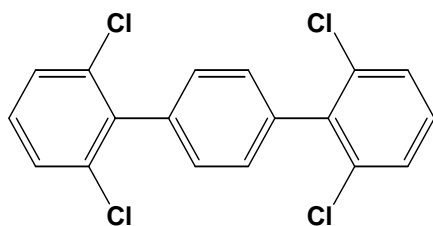
Die Stoffgruppe der polychlorierten Terphenyle umfasst insgesamt 8557 Kongenere gemäß einer Berechnung [Remberg et al., 1998]. Daher lassen sich Kongenere der PCT in Umweltmatrices mittels GC nur unzureichend quantifizieren. Das unterscheidet sie von anderen Quantifizierungen halogener Schadstoffe wie beispielsweise PCB oder Dioxinen. Die Abtrennung spezifischer Kongenere auf Grund ihrer unterschiedlichen Polarität oder Drehwinkel vor einer Quantifizierung ist somit zur Methodenentwicklung vorgesehen. In dieser Arbeit wurde eine neue Methode zur Analytik von bestimmten Kongeneren insbesondere der nicht-ortho-substituierten Terphenyle entwickelt. Eine Auswahl von Terphenylstandards wurde zur Analytikerprobung und Entwicklung eines Auftrennungsganges benutzt. Zunächst wurde eine Standardlösung mit 3 Kongeneren der tetrachlorierten Terphenyle 2,2",6,6"-Tetrachlor-p-terphenyl, 2,3,5,6-Tetrachlor-p-terphenyl und 3,3",5,5"-Tetrachlor-p-terphenyl säulenchromatographisch getrennt. Als Adsorbent wurde Florisil verwendet. Die drei Strukturisomere sind in Abbildung 41 gezeigt.



3,3',5,5"-Tetrachlor-p-terphenyl
(keine Orthosubstitution)



2,3,5,6-Tetrachlor-p-terphenyl
(zwei Orthosubstitutionen)

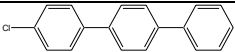
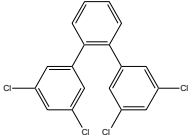
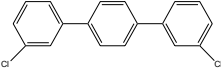
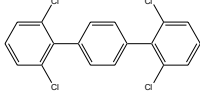
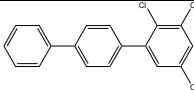
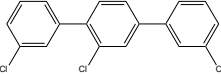
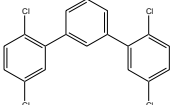
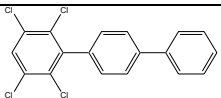


2,2',6,6"-Tetrachlor-p-terphenyl
(vier Orthosubstitutionen)

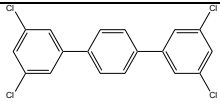
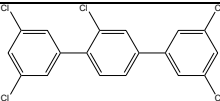
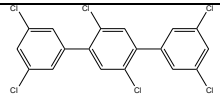
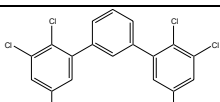
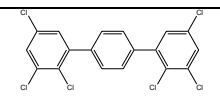
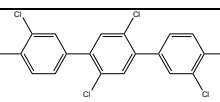
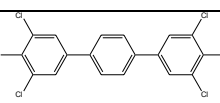
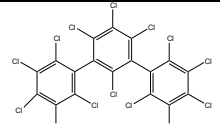
Abb. 41: Drei unterschiedliche Isomere tetrachlorierter Terphenyle

Nach der erfolgreichen Trennung der drei Isomere, wurden 16 mono- bis hexachlorierte Terphenyle und ein tetradecachloriertes Terphenyl für die Methodenentwicklung verwendet. Unter den 16 Terphenylen wurden 4-Chlor-p-Terphenyl, 3,3"-Dichlor-p-terphenyl, 3,3",5,5"-Tetrachlor-p-terphenyl, und 3,3",4,4",5,5"-Hexachlor-p-terphenyl als nicht-ortho substituierte coplanare Kongenere klassifiziert. Die Strukturen der 16 Terphenyle sind in der Tabelle 9 gezeigt. Tabelle 10 zeigt die Retentionszeiten der 16 Terphenyle, nach Auftrennung mit einer 28 m langen DB 5 Säule und einer 60 m langen DB 5 Säule. Das Temperaturprogramm für die Messungen mit 28 m Säule war: 90 °C (2 min) -10 °C/min - 300 °C (30 min). Für die Messungen mit 60 m Säule wurde folgendes Temperaturprogramm gewählt: 90 °C (6 min) - 10 °C/min - 250 °C (20 min)- 10 °C/min - 280 °C(20) - 5 °C/min-300 °C (30 min).

Tab. 9: Strukturen der 16 Terphenyle und ihre Bezeichnungen

Bezeichnung	Substanzname	Struktur
PCT1	4-Chlor-p-terphenyl (Promochem GmbH)	
PCT2	3,3",5,5"-Tetrachlor-o-terphenyl (Inst. für Organische Chemie)	
PCT3	3,3"-Dichlor-p-terphenyl (Inst. für Organische Chemie)	
PCT4	2,2",6,6"-Tetrachlor-p-terphenyl (synthetisiert)	
PCT5	2,3,5-Trichlor-p-terphenyl (Inst. für Organische Chemie)	
PCT6	2',3,3"-Trichlor-p-terphenyl (Inst. für Organische Chemie)	
PCT7	2,2",5,5"-Tetrachlor-m-terphenyl (Inst. für Organische Chemie)	
PCT8	2,3,5,6-Tetrachlor-p-terphenyl (Promochem GmbH)	

Fortsetzung Tab. 9

Bezeichnung	Substanzname	Struktur
PCT9	3,3",5,5"-Tetrachlor-p-terphenyl (synthetisiert)	
PCT10	2',3,3",5,5"-Pentachlor-p-terphenyl (Inst. für Ökologische Chemie und Abfallanalytik)	
PCT11	2',3,3",5,5',5"-Hexachlor-p-terphenyl (synthetisiert)	
PCT12	2,2',3,3",5,5"-Hexachlor-m-terphenyl (synthetisiert)	
PCT13	2,2',3,3",5,5"-Hexachlor-p-terphenyl (Inst. für Ökologische Chemie und Abfallanalytik)	
PCT14	2',3,3",4,4",5'-Hexachlor-p-terphenyl (synthetisiert)	
PCT15	3,3",4,4",5,5"-Hexachlor-p-terphenyl (Inst. für Ökologische Chemie und Abfallanalytik)	
PCT16	Tetradecachlor-m-terphenyl (Promochem GmbH)	

Tab. 10: Retentionszeiten der 16 PCT mit 28 m DB 5 und 60 m DB 5

	Substanzname	Retentionszeit DB 5, 28 m [min]	Retentionszeit DB 5, 60 m [min]
1	4-Chlor-p-terphenyl	19,36	33,98
2	3,3",5,5"-Tetrachlor-o-terphenyl	19,72	36,03
3	3,3"-Dichlor-p-terphenyl	21,01	42,24
4	2,2",6,6"-Tetrachlor-p-terphenyl	21,06	43,19
5	2,3,5-Trichlor-p-terphenyl	21,39	44,45
6	2',3,3"-Trichlor-p-terphenyl	21,67	45,77
7	2,2",6,6"-Tetrachlor-m-terphenyl	21,77	46,09
8	2,3,5,6-Tetrachlor-p-terphenyl	22,24	48,74
9	3,3",5,5"-Tetrachlor-p-terphenyl	23,55	55,85
10	2',3,3",5,5"-Pentachlor-p-terphenyl	24,09	59,07
11	2',3,3",5,5',5"-Hexachlor-p-terphenyl	24,42	60,84
12	2,2",3,3",5,5"-Hexachlor-m-terphenyl	24,67	62,18
13	2,2",3,3",5,5"-Hexachlor-p-terphenyl	25,30	66,46
14	2',3,3",4,4",5'-Hexachlor-p-terphenyl	26,05	69,88
15	3,3",4,4",5,5"-Hexachlor-p-terphenyl	30,04	85,30
16	Tetradecachlor-m-terphenyl	46,53	97,76

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Clean-ups für drei typischen Umweltmatrices (Boden, Öl/Fett und Kohle/Brandrest) und die Auftrennung von nicht-ortho-substituierten coplanaren Terphenylen und von den ortho-substituierten nicht-coplanaren Terphenylen. Ein Clean-up Verfahren zur Analytik von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen in Brandrückständen wurde bereits von Wichmann et al. (1994) vorgestellt und wurde hier modifiziert. Zur Modifizierung dieses Clean-up Verfahrens wurde eine Auftrennung mit Florisil hinzugefügt. Die Säulebendungen bzw. Lösungsmittel, Adsorbent und Fraktionmengen der Dioxinanalytik wurden für die PCT-Analytik gesucht. Anschließend wurden diese Clean-up Bedingungen zur PCT-Analytik mit den genannten Matrices verwendet. In diesem Teil befinden sich hauptsächlich Ergebnisse aus der Optimierung des Clean-up Verfahrens inklusive Vortests ohne Matrix und letztendlich Tests der Analytikmethode mit den Matrices Boden, Speiseöl (Matrix eines Nahrungsmittels oder eines Lebewesens) und Holzkohle (Matrix einer Brandrestprobe).

3.2.1. Aluminiumoxid Clean-up

Basisches Aluminiumoxid wurde für den ersten Clean-up Schritt der Säulenchromatographie getestet. So wie es bei Dioxinanalytik üblich ist, wurde dieser Schritt im Generellen zur Entfernung von störenden Substanzen wie zum Beispiel Lipiden in der Matrix angewendet. Im folgenden Balkendiagramm werden Ergebnisse des optimierten Clean-up Verfahrens mit Aluminiumoxid B super-I (basisch, Aktivitätsstufe I) gezeigt.

Bei der Säulenchromatographie wurden drei Fraktionen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln erhalten. In der ersten und zweiten Fraktion sind Terphenyle bei der optimierten Säulenbedingung nicht enthalten. In dritter Fraktion wurden fast alle Terphenyle durch Elution mit Hexan:DCM (99/1) vom Adsorbent eluiert (siehe Abb. 42). Das Kongener 4-Monochlor-p-terphenyl konnte in diesem Verfahren nicht detektiert werden. Dieses Clean-up Verfahren mit Aluminiumoxid erzielte hauptsächlich die Entfernung von Lipiden. Außerdem konnten mit der ersten und zweiten Fraktionen (Fraktionen mit Lösungsmitteln geringer Polarität) die Entfernung von nicht polaren und semipolaren Substanzen der Matrix, beispielsweise PAK und PCB, erreicht werden. Die PCT Wiederfindung bei säulenchromatographischer Trennung mit Aluminiumoxid B Super I (einmaliger Test) betrug 91% bis 137% (Außer 4-Monochlor-p-terphenyl/PCT1).

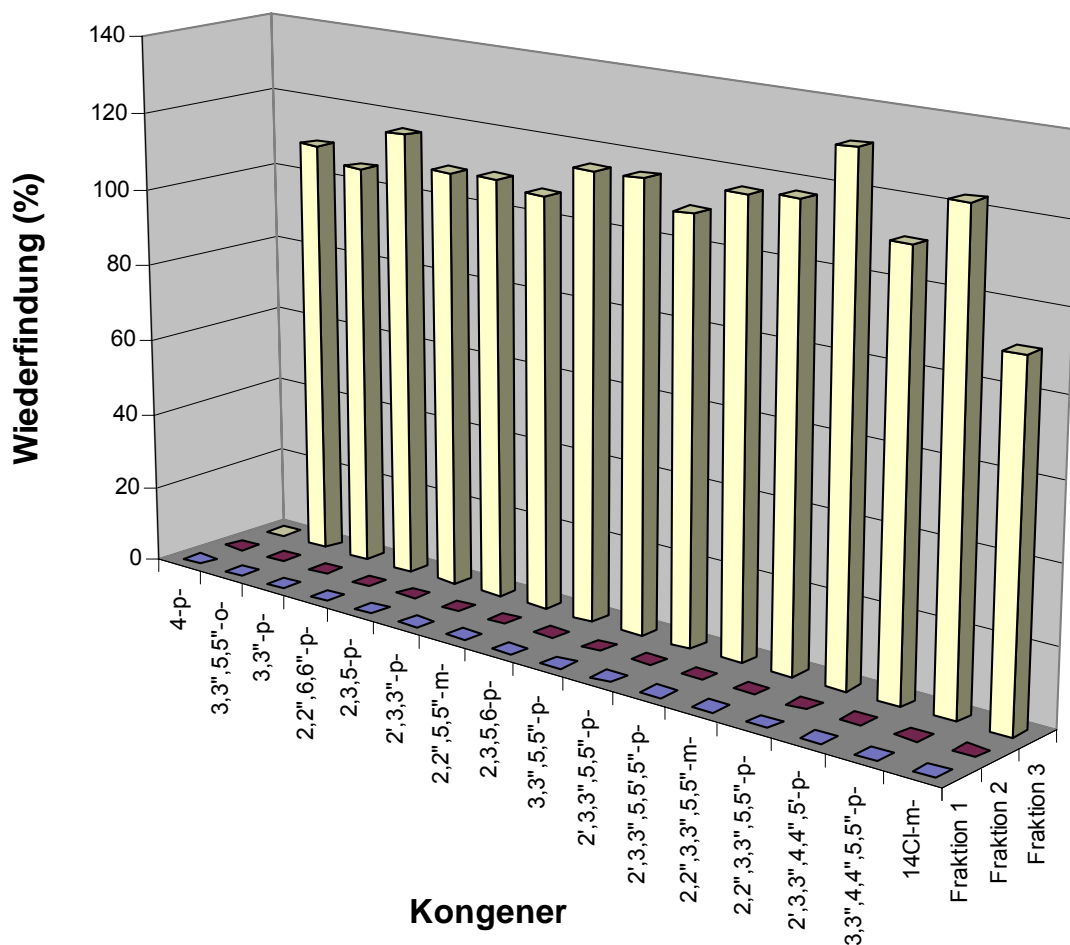


Abb. 42: PCT-Wiederfindungsraten nach Clean-up mit Aluminiumoxid B super-I

3.2.2. Kieselgel Clean-up

Das Clean-Up Verfahren mit Kieselgel, wie in 2.2.4 beschrieben, wurde ebenfalls getestet. Dieses Verfahren ist für die Aufreinigung von Lipiden, oxidierbaren Substanzen, und basische Substanzen geeignet [Ebert, 1998]. Die Elution kann mit Hexan : DCM (99/1) durchgeführt werden. Bei diesem Versuch betrugen die Wiederfindungsraten 92% bis 118%. Die PCT-Wiederfindungsraten nach Clean-up mit Kieselgel sind in Abbildung 43 gezeigt.

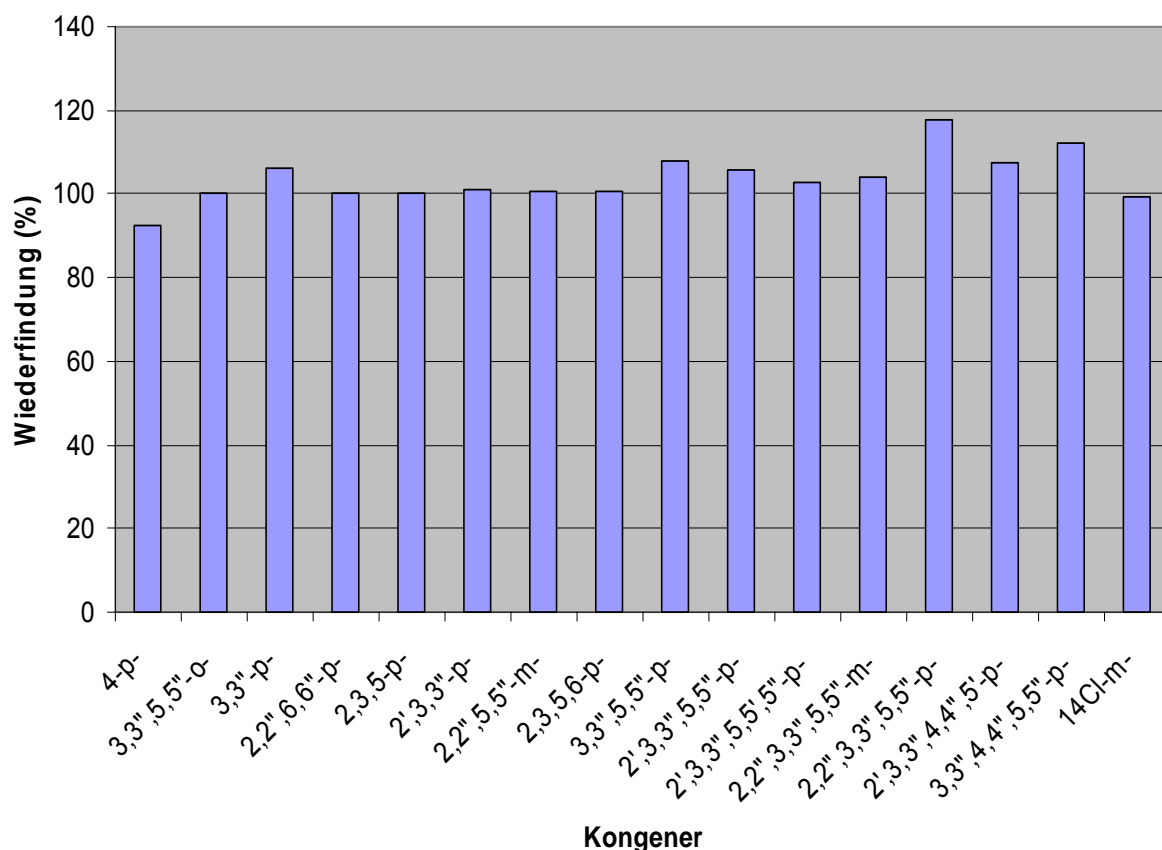


Abb. 43: PCT-Wiederfindungsraten nach Clean-up mit Kieselgel

3.2.3. Florisil Clean-up

Ein wichtiger Schritt vor der PCT-Quantifizierung mit GC/MS ist ein Auftrennungsverfahren von bestimmten Kongeneren aus der Probe. Nicht-ortho chlorierten Terphenyle sind von ortho chlorierten Terphenyle in dieser Arbeit mit dem Florisil aufgetrennt. Eine Optimierung der Säulenbedingungen z.B. Lösungsmittel und Adsorbent wurde durchgeführt. Gutes Trennungsmuster wurde somit gesucht. Zuerst wurden drei unterschiedlich ortho-substituierte Terphenylkongenere, 2,2",6,6"-Tetrachlor-p-terphenyl (vierfach-ortho-chloriertes Terphenyl), 2,3,5,6-Tetrachlor-p-terphenyl (zweifach-ortho-chloriertes Terphenyl), 3,3",5,5"-Tetrachlor-p-terphenyl (nicht-ortho-chloriertes Terphenyl) getestet. Eine gute Zusammenstellung der Säulenbedingungen von Adsorbent Florisil und Lösungsmittel zur PCT-Auftrennung der ortho chlorierten Terphenyle von nicht-ortho coplanaren chlorierten Terphenyle wurde in dieser Arbeit erzielt. Einige systematische Vorversuche wurden wie folgt durchgeführt:

a. Variation der Lösungsmittel

Die Wirkungen unterschiedlicher Polaritäten von Lösungsmitteln und Lösungsmittelmischungen wurden mit nicht-polaren Lösungsmitteln, wie z.B. n-Hexan, Heptan, Pentan, iso-Oktan, Cyclohexan, und polaren Lösungsmitteln wie z.B. Ethylacetat, Dichlormethan, Aceton, Ethylether, getestet.

b. Variation der Adsorbensaktivität

Drei Aktivitätstufen von Florisil mit 0%, 1%, 2% Wasserinhalt wurden getestet.

c. Variation der Adsorbensmenge

15 g und 23 g Florisil wurden in diesem Versuch getestet

d. Variation der Fraktionsvolumina

Von allen getesteten Auftrennungsmethoden ist die Verwendung unter Nutzung von 23 g Florisil mit 2% Wasser, Cyclohexan : DCM (99/1) und reines Dichlormethan als Lösungsmittel in eine Glasssäule mit 1,6 cm Innendurchmesser und 30 cm Länge geeignet. Das Ergebnis ist in Abbildung 44 gezeigt.

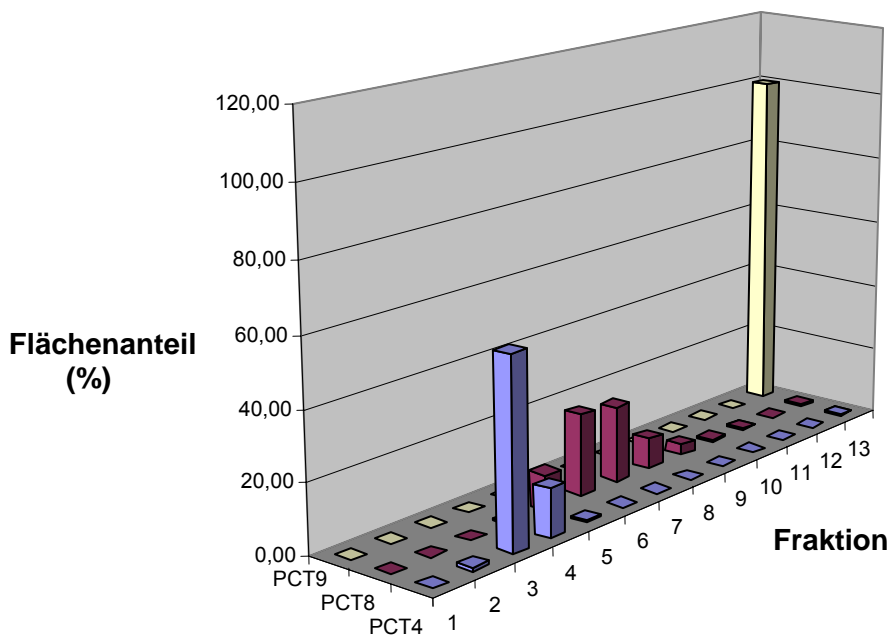


Abb. 44: Vorversuch zur Auftrennung tetrachlorierter Terphenyle mit 23 g Florisil (2% Wasser). Lösungsmittel: Cyclohexan : DCM (99/1) für die 1-12 Fraktion und reines Dichlormethan für die Fraktion 13

Unter diesen Bedingungen konnten drei tetrachlorierte Terphenyle; 2,2“,6,6“-Tetrachlor-p-terphenyl/PCT4 (vierfach ortho-chloriertes Terphenyl), 2,3,5,6-Tetrachlor-p-terphenyl/PCT8 (zweifach-ortho-chloriertes Terphenyl), 3,3“,5,5“-Tetrachlor-p-terphenyl/PCT9 (nicht-ortho substituiertes Terphenyl) aufgetrennt werden. Abbildung 44 zeigt ein gutes Auftrennungsmuster von nicht-ortho-chloriertem Terphenyl (PCT9) gegenüber den ortho-chlorierten Terphenylen in der letzten Fraktion (Fraktion 13 Elution mit DCM). Die Wiederfindungsrate von PCT3 im Vergleich zu demselben Kongener ohne das Verfahren betrug 99%. Zu dem nächsten Test der 16 Terphenyle wurden Fraktionen der Mischung Cyclohexan : DCM (99/1) nur bis Fraktion 10 reduziert, wobei ortho-chloriertes Terphenyle nicht mehr gefunden wurde (siehe Abb. 44).

Mit fünf Gruppen von 16 Terphenylen mit unterschiedlichen Homologen (mono-, dichlor-, trichlor-, tetrachlor-, pentachlor-, hexachlor- und tetradecachlor-Terphenyle) und ortho-chlorierten Kongeneren wurde die Säulenchromatographie weiter getestet. Das gute Auftrennungsmuster dieses Verfahrens wird für Realprobe in der Umwelt eingesetzt. Falls eine gute Auftrennung von nicht-ortho substituierten Terphenylen erhalten werden könnte, so könnte dieser Clean-up Schritt zur Auftrennung von Kongenergruppen der Realproben verwendet werden. Die Abbildung 45 zeigt das Ergebnis des Auftrennungsverfahrens gegenüber 16 Terphenylen.

Von Interesse in diesem Versuch ist die Wiederfindung der coplanaren Terphenyle in der letzten Fraktion (250 mL Dichlormethan). Sie ist 87% für 3,3“,5,5“-Tetrachlor-p-terphenyl und 91% für 3,3“,4,4“,5,5“-Hexachlor-p-terphenyl. Die Wiederfindungsrate der beiden ortho-substituierten coplanarer Terphenyle 4-Monochlor-p-terphenyl und 3,3“-Dichlor-p-terphenyl betrugen 8% bzw. 74%. Aus diesem Grund wurden sie nicht zur Quantifizierung mittels GC/MS verwendet.

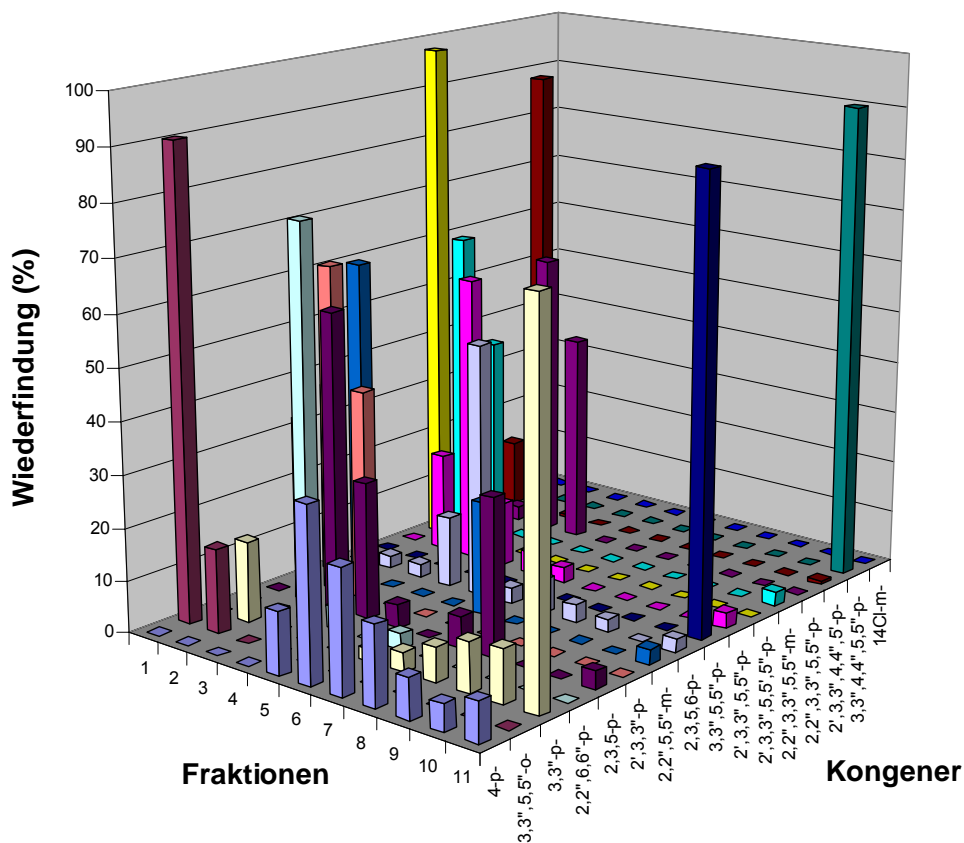


Abb. 45: Trennungsmuster für 16 Terphenyle unter den Bedingungen: 23 g Florisil mit 2% Wasser. Lösungsmittel: Cyclohexan : DCM (99/1) und reines Dichlormethan (Fraktion 11)

3.2.4. Vortest für die PCT Analytik ohne Matrix

Das gesamte Clean-up Verfahren in vier Schritten (Aluminiunoxid B Super I, Kieselgel, Alumuniumoxid B Super I und Florisil) wurde getestet. Die erste und zweite Fraktion nach der Auftrennung mit Florisil wurde mit GC/MS gemessen. Die Wiederfindung der nicht-ortho substituierten Terphenyle in der zweiten Fraktion war 69% für 3,3"-Dichlor-p-terphenyl, 103% für 3,3",5,5"-Tetrachlor-p-terphenyl und 109% für 3,3",4,4",5,5"-Hexachlor-p-terphenyl. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 46 gezeigt.

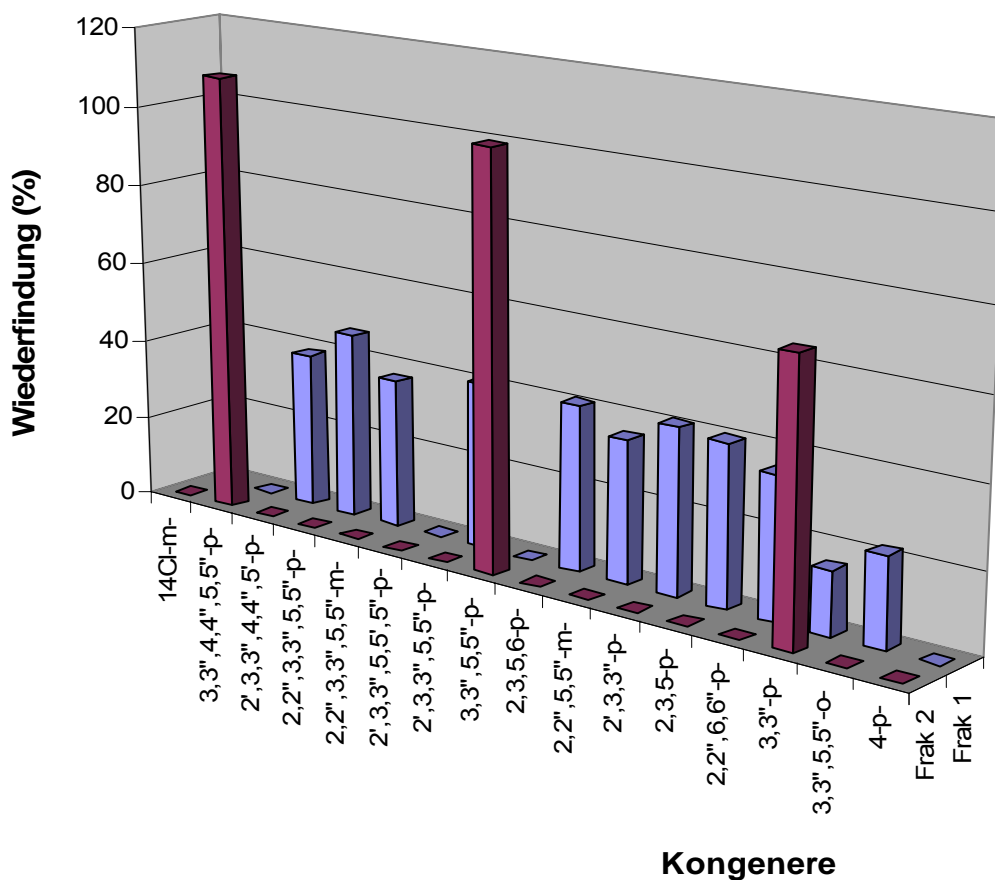


Abb. 46: Trennungsmuster von nicht-ortho-substituierten coplanaren Terphenylen in der zweiten Fraktion und ortho-substituierten coplanaren Terphenylen in der ersten Fraktion nach vier Clean-up Schritten ohne Matrix

3.2.5. Methodentest mit drei unterschiedlichen Matrices

In diesem Teil wurde die Analysenmethode mit unterschiedlichen Matrices ausprobiert. Fett, Boden und Holzkohle wurden als Testmatrix für eine Untersuchung der PCT in Umweltproben berücksichtigt. Diese Versuche wurden mit den Terphenylmischstandard dotierten Matrices durchgeführt. Diese drei Matrices repräsentieren drei interessante Probenotypen, in denen eine Quantifizierung der PCT ermöglicht werden soll. Zur Untersuchung des Vorkommens der PCT in Lebewesen und im Menschen wurde die Methode mit einer Fettmatrix getestet. In dieser Matrix wurde normalerweise PCT durch Biomagnifikation und Biokonzentration in Lebewesen und im Menschen angereichert. Ebenso wurde die Wirkung störender Bestandteile auf die Quantifizierbarkeit mit dieser Methode getestet. Außerdem ist möglicher Einsatz dieser Analytikmethode in der Matrix von Boden und Kohle probiert. Die Quantifizierbarkeit von PCT in der Bodenmatrix, Kohlmatrix, und Fettmatrix wurde somit getestet. Die Wirkung störender Bestandteile von drei Matrices

ist möglicherweise unterschiedlich. Eine generelle Analysenmethode zur Quantifizierung von PCT in den verschiedenen Matrices ist ebenfalls erforderlich. Die gesamten Tests zur Darstellung der Leistung dieser Analysenmethode beinhaltet PCT-Extraktion aus den Matrices, das gesamte Clean-up Verfahren, und die Quantifizierung mit GC/MS (siehe s. 38).

a. Analysen mit Fettmatrix (Pflanzenöl)

In diesem Verfahren wurde die Wirkung der Ölmatrix in der Terphenylanalytik getestet. Zwei Versuche wurden nach Dotierung von 1 g Pflanzenöl mit 2 µg der 16 Terphenyle durchgeführt. Die Wiederfindungsraten der Terphenyle nach dem Clean-up Verfahren wurden nach der Säulenchromatographie mit dem Adsorbent Florisil bestimmt. Eine gute Auftrennung mit der Säulenchromatographie mit Florisil nach dem gesamten Clean-up Verfahren konnte mit dieser Methode erzielt werden. GC/MS-Chromatogramme (SIM-Modus) von den zwei Fraktionen nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil werden in Abbildung 47 und 48 gezeigt. Wiederfindungsergebnisse werden in Abbildung 49 und 50 gezeigt.

Bei dem Clean-up Verfahren in der Fettmatrix waren alle ortho-substituierten Terphenylkongenere in der ersten Fraktion zu finden, und in der zweiten Fraktion wurden die nicht-ortho-substituierten Terphenyle nachgewiesen. Von Interesse in dieser Arbeit sind die coplanaren Kongenere in der zweiten Fraktion. Es handelt sich um 3,3'-Dichlor-p-terphenyl, 3,3',5,5'-Tetrachlor-p-terphenyl und 3,3',4,4',5,5'-Hexachlor-p-terphenyl. 4-Chlor-p-terphenyl trat in dieser Fraktion nicht auf. Dieses nicht-ortho substituierte coplanare Terphenyl ist beim Clean-up Verfahren mit Aluminiumoxid bereits verschwunden (siehe Abb. 48). Ebenso sind einige nicht-ortho-substituierten Terphenyle in der ersten Fraktion bereits nicht mehr zu finden. Die Löslichkeit der Terphenyle in Fett ist recht gut. In einigen Fettmatrices konnten Terphenyle bereits detektiert werden, wie zum Beispiel in Proben des menschlichen Körpers, in einigen Tieren (Vogel, Schlange, Hund, Katze) und in einigen Biota [Jensen und Jørgensen, 1983].

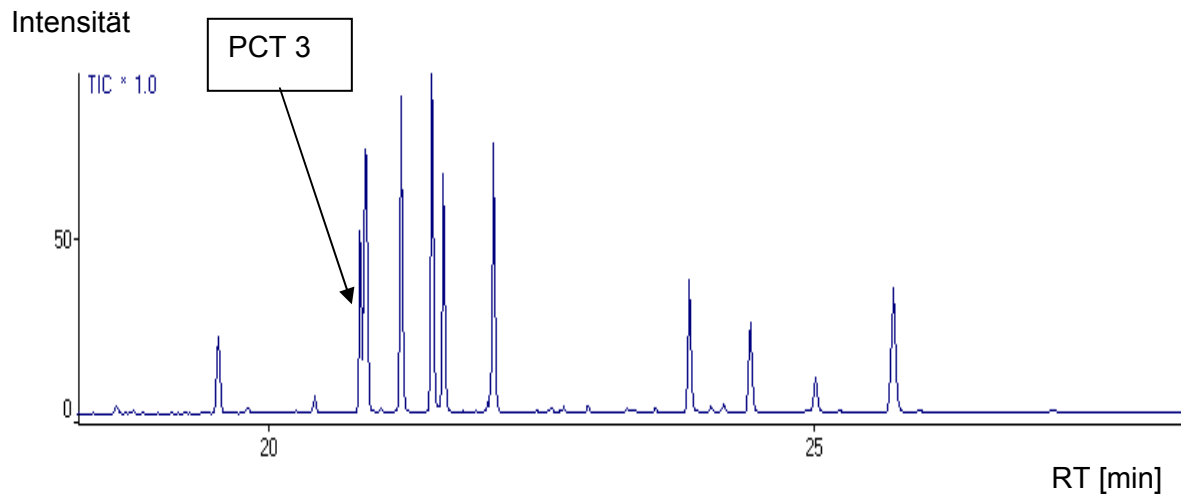


Abb. 47: GC/MS-Chromatogramm von Fraktion 1 (500 mL Cyclohexan : DCM (99 / 1)) im SIM-Modus nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil (Fettmatrix)

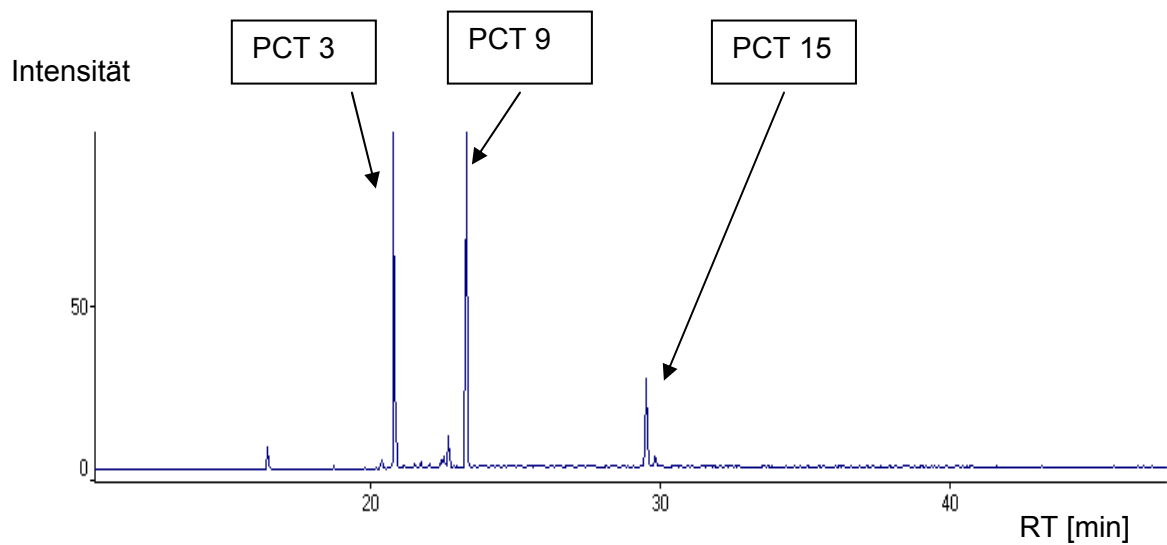


Abb. 48: GC/MS-Chromatogramm von Fraktion 2 (250 mL DCM) im SIM-Modus nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil (Fettmatrix)

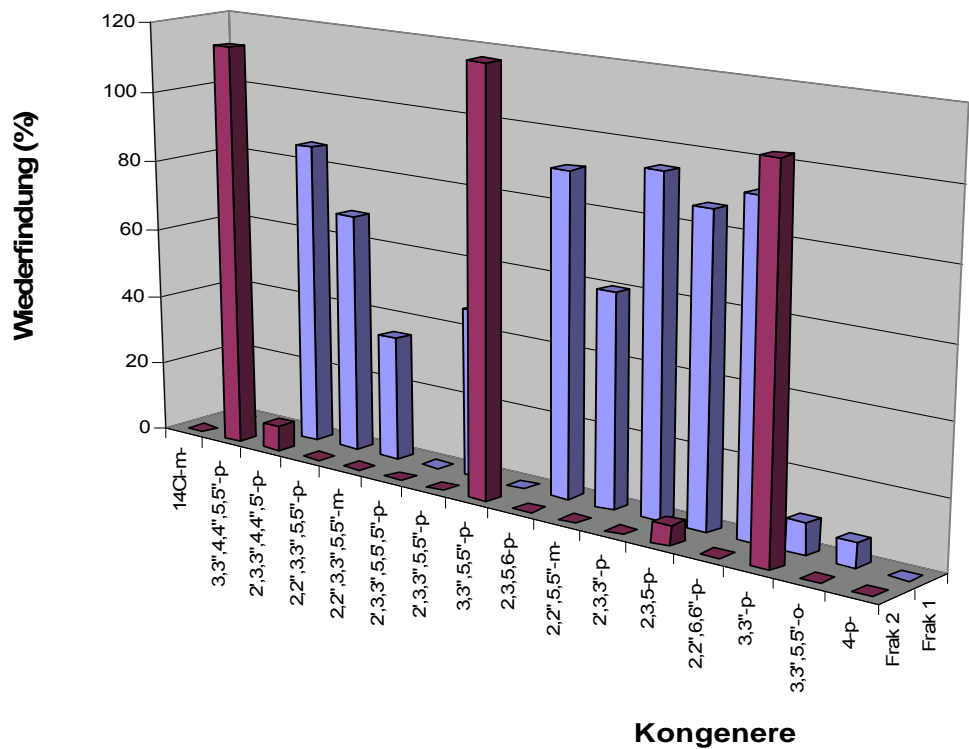


Abb. 49: Florisil, Versuch 1: Wiederfindung der PCT in der ersten Fraktion (Cylohexan : DCM (99 / 1)) und der zweiten Fraktion (DCM) (Fettmatrix)

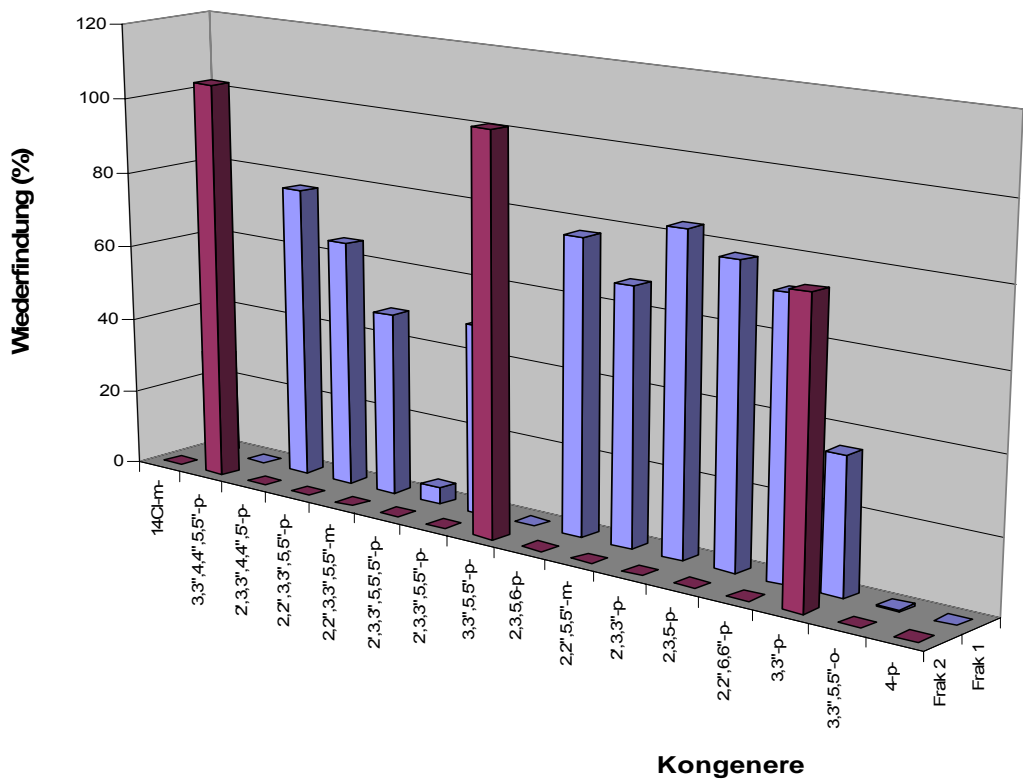


Abb. 50: Florisil, Versuch 2: Wiederfindung der PCT in der ersten Fraktion (Cylohexan : DCM (99 / 1)) und der zweiten Fraktion (DCM) (Fettmatrix)

In dieser Matrix wurde eine gute PCT-Wiederfindung nach dem Clean-up Verfahren erhalten. Die störenden Substanzen wurden bereits vor der Säulenchromatographie mit Florisil entfernt. Zur Absicherung wurde ein Scanlauf mit GC/MS von Fraktion 1 und Fraktion 2 nach dem Clean-up Verfahren durchgeführt. Diese Scanläufe sind in Abbildung 51 und Abbildung 52 gezeigt.

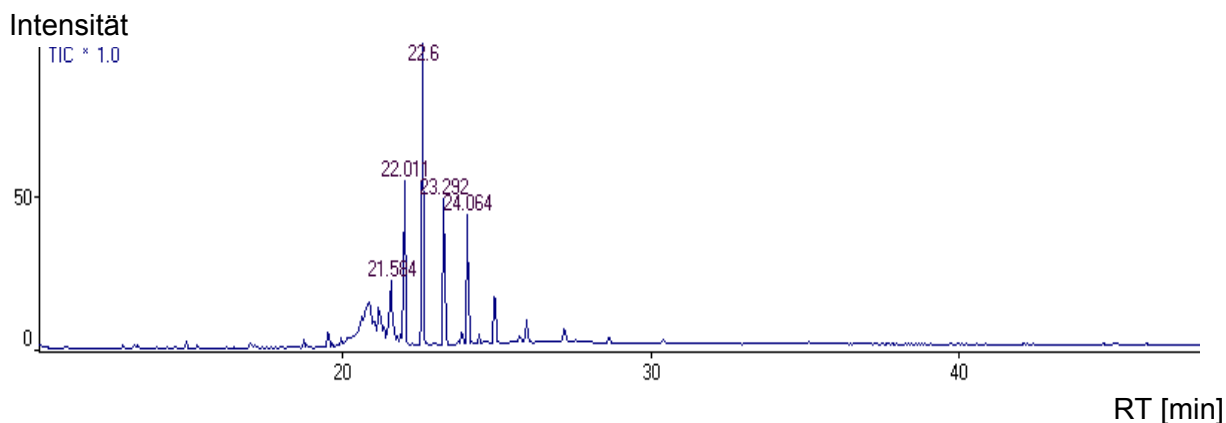


Abb. 51: Florisil: Scanlauf von der ersten Fraktion (Cyclohexan : DCM (99 / 1)) (Pflanzenölmatrix)

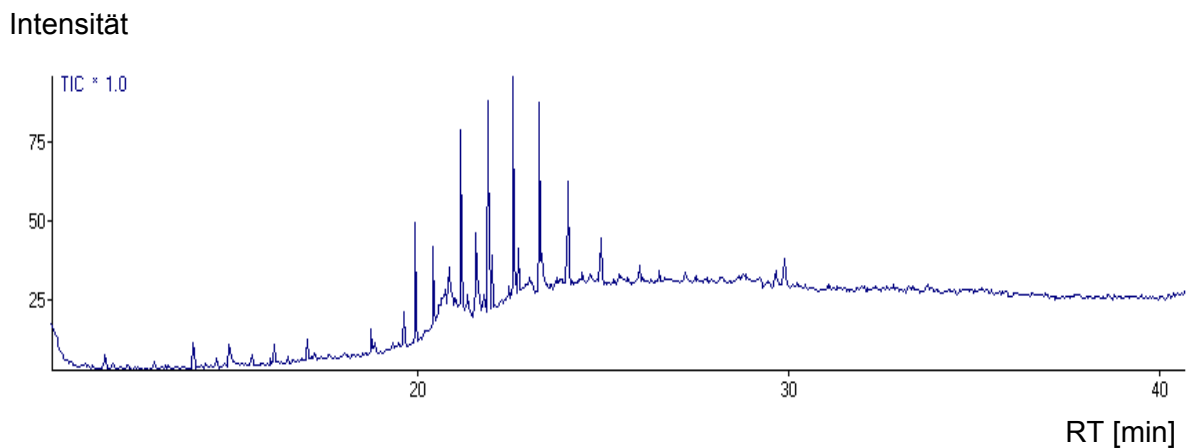


Abb. 52: Florisil: Scanlauf von der zweiten Fraktion (DCM) (Pflanzenölmatrix)

Bei dem Scanlauf von der Fraktion 1 zeigt das Chromatogramm hauptsächlich die Analyte, die dotiert wurden. Bei dem Scanlauf von der zweiten Fraktion zeigt das Chromatogramm noch einige Bestandteile, die durch das Clean-up Verfahren nicht komplett abgetrennt wurden. Allerdings stören diese Matrixreste bei der Quantifizierung mit GC/MS in einem SIM Modus nicht.

b. Analysen mit Kohlematrix

10 g Kohle wurden mit 2 µg Terphenylestandard für dieses Clean-up Verfahren dotiert. GC/MS-Chromatogramme (SIM-Modus) der zwei Fraktionen nach der Auftrennung werden in Abbildung 53 und 54 gezeigt. Wiederfindungsergebnisse nach Säulenchromatographie mit Florisil für zwei Versuche werden in Abbildung 55 und 56 gezeigt.

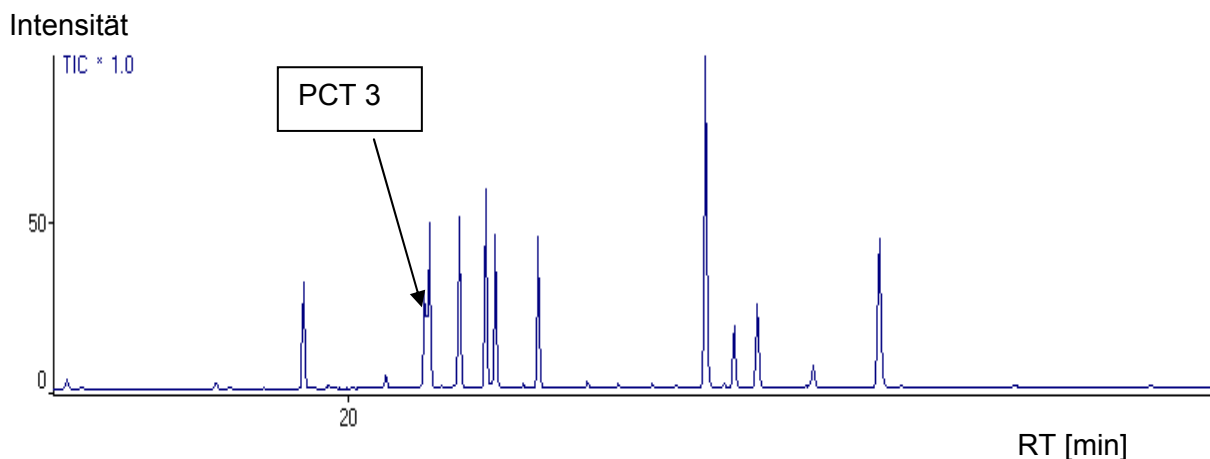


Abb. 53: GC/MS-Chromatogramm von Fraktion 1 (500 mL Cyclohexan : DCM (99 / 1)) in SIM-Modus nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil (Kohlematrix)

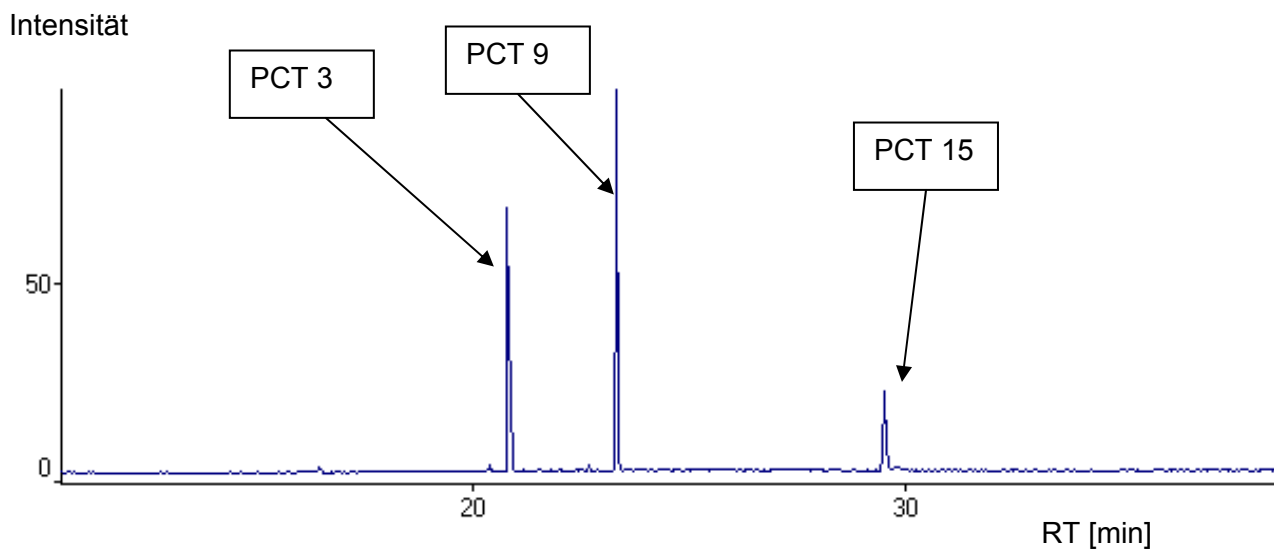


Abb. 54: GC/MS-Chromatogramm von Fraktion 2 (250 mL DCM) in SIM-Modus nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil (Kohlematrix)

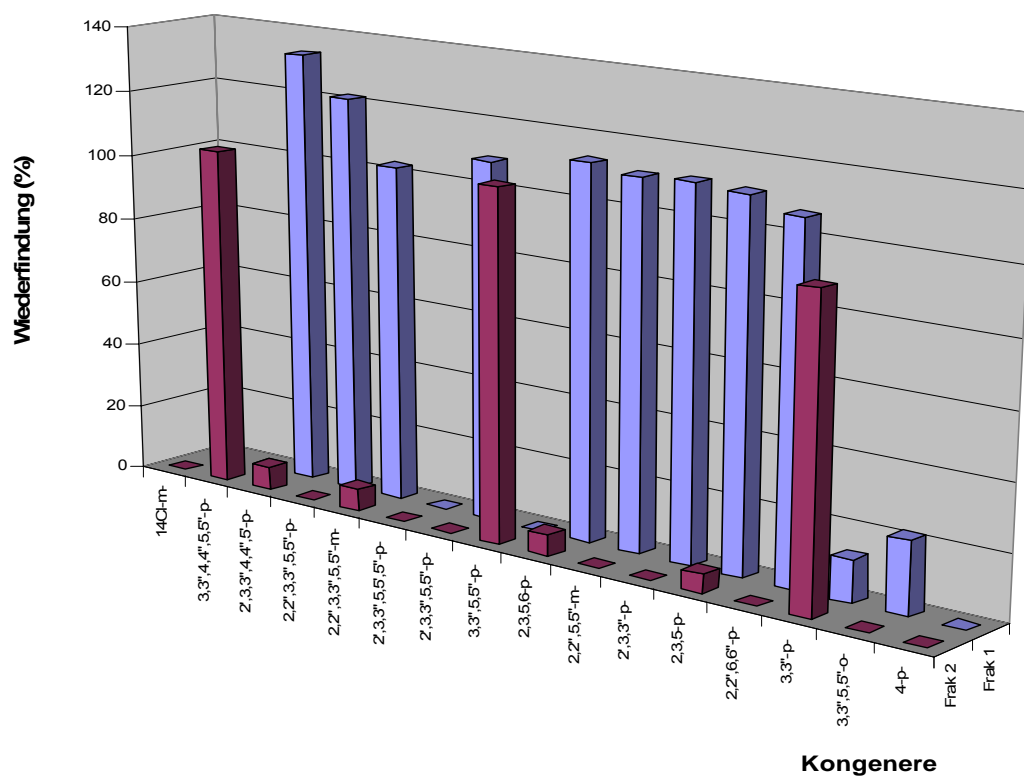


Abb. 55: Florisil, Versuch 1: Wiederfindung der PCT in der ersten Fraktion (Cylohexan : DCM (99 / 1)) und der zweiten Fraktion (DCM) (Kohlematrix)

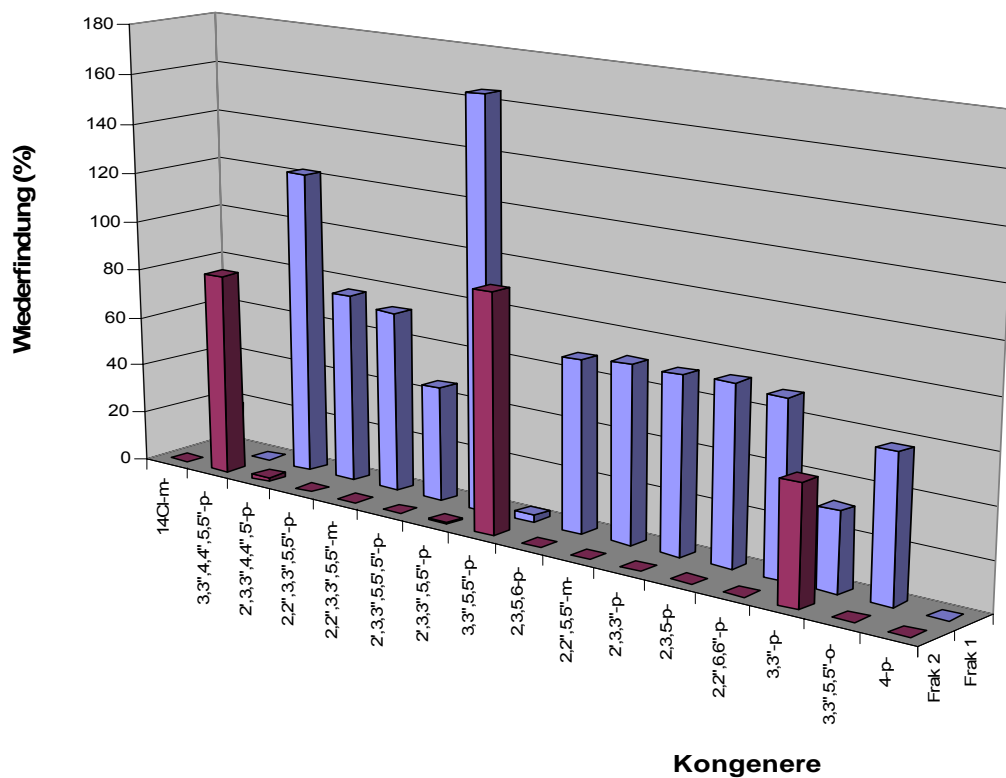


Abb. 56: Florisil, Versuch 2: Wiederfindung der PCT in der ersten Fraktion (Cylohexan : DCM (99 / 1)) und der zweiten Fraktion (DCM) (Kohlematrix)

Die Wiederfindungsraten in der ersten Fraktion Cylohexan: DCM (99 / 1) und zweiten Fraktion (DCM) sind in Abbildung 52a und b gezeigt. Zur Überprüfung der Qualität des Clean-up Verfahrens mit Kohlematrix wurden Messungen im Scan-Modus der ersten und zweiten Fraktion durchgeführt. Von der ersten und zweiten Fraktion aus der Säulenchromatographie mit Florisil resultierten saubere Chromatogramme (siehe Abb. 57 und 58). Ähnlich wie bei der Fettmatrix wurden die störenden Substanzen der Kohlematrix mit diesem Clean-up Verfahren bereits entfernt. In der Matrix der Holzkohle befinden sich wegen des Pyrolyseprozesses bei der Holzkohleherstellung störende Substanzen. Die störenden Substanzen sind eventuell auf pyrolysierte Zellulose zurückzuführen [White und Dietenberger, 2001].

Intensität

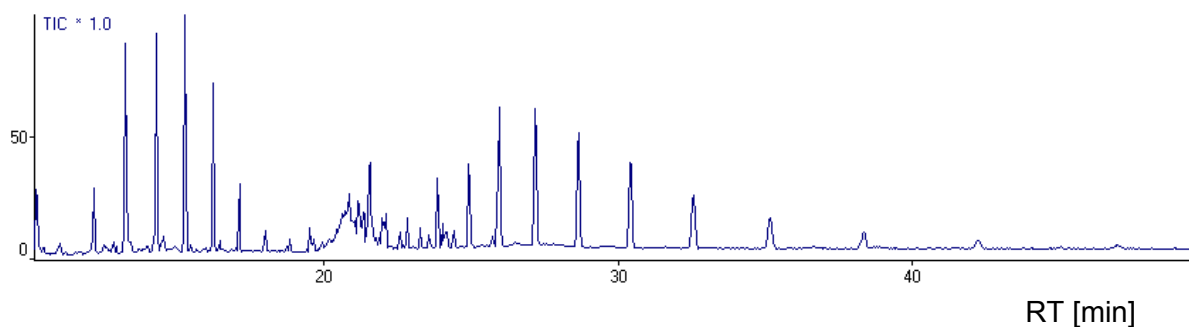


Abb. 57: Florisil: Scanlauf von der ersten Fraktion (Cyclohexan : DCM (99 / 1)) (Kohlematrix)

Intensität

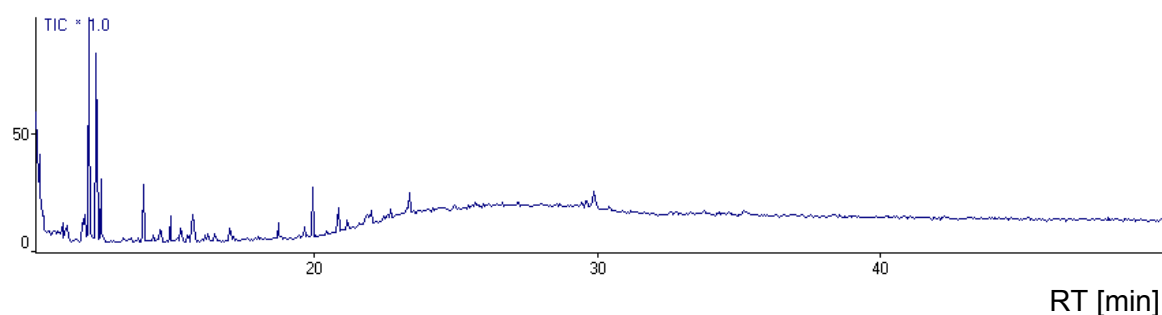


Abb. 58: Florisil: Scanlauf von der zweiten Fraktion (DCM) (Kohlematrix)

Bei der Kohlematrix zeigt das Chromatogramm des Scanlaufes von Fraktion 1 noch einige Matrixreste von hauptsächlich aliphatischen Verbindungen mit unterschiedlicher Kettenlänge, die bei dem Clean-up Verfahren nicht komplett abgetrennt wurden. Bei dem Scanlauf der zweiten Fraktion zeigt das Chromatogramm geringere Reste als in der ersten Fraktion. Diese

Matrixbestandteile stören allerdings (erhöhte Basislinie ab 20 min) bei der Quantifizierung mit GC/MS im SIM Modus nicht.

c. Analysen mit Bodenmatrix

Mögliche Störungen bei der Quantifizierung der PCT in Bodenmatrix wurden in diesem Test geprüft. In zwei Versuchen wurden je 10 g gesiebter Ackerboden mit 2 µg je PCT (insgesamt 16 PCT-Standards) dotiert und analysiert. Die Eigenschaften des Bodens sind in Tabelle 11 gezeigt.

Tab 11: Charakterisierung des verwendeten Bodens

Standort	Nienwohlde
Landschaft	Lüneburger Heide
Vegetation	Kartoffel
Bodenart	Cambisol
Bodeneigenschaften	schluffiger Sand
Sand (%)	76,8
Schluff (%)	19,1
Ton (%)	4,2
pH (CaCl ₂)	5,4
WHK max (%)	26,6
OC (%)	0,8
Mikrobielle Biomasse (%)	1,4
SIR (mg O ₂ 100 g ⁻¹ h ⁻¹)	0,4

WHK max : maximale Speicherkapazität für Wasser

OC : organischen Kohlenstoff

SIR : Substrat-induzierte Atmung

GC/MS-Chromatogramme (SIM-Modus) der zwei Fraktionen nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil werden in Abbildung 59 und 60 gezeigt. Die Wiederfindung der Ergebnisse werden in Abbildung 61 und 62 gezeigt.

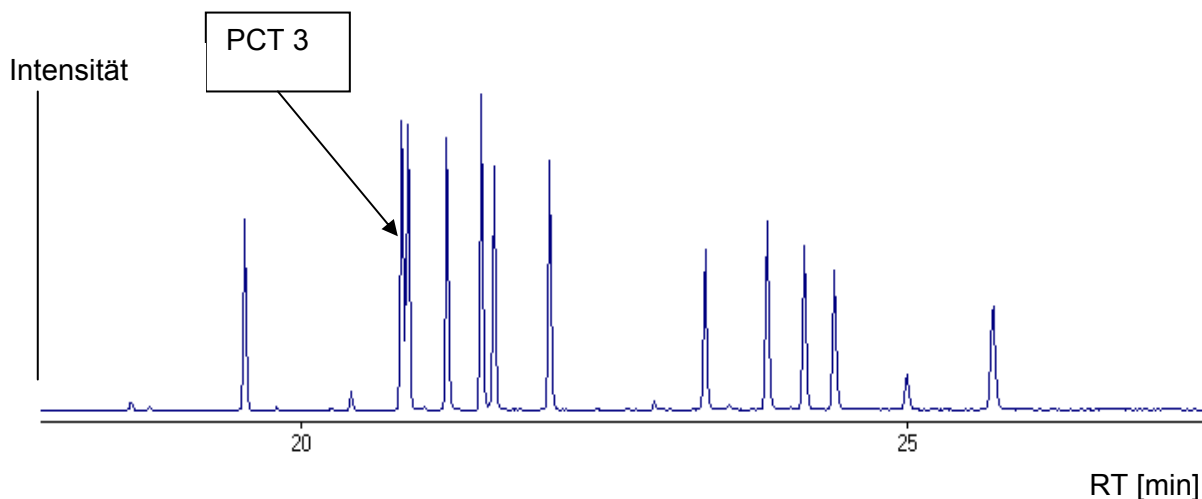


Abb. 59: GC/MS-Chromatogramm von Fraktion 1 (500 mL Cyclohexan : DCM (99 / 1)) in SIM-Modus nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil (Bodenmatrix)

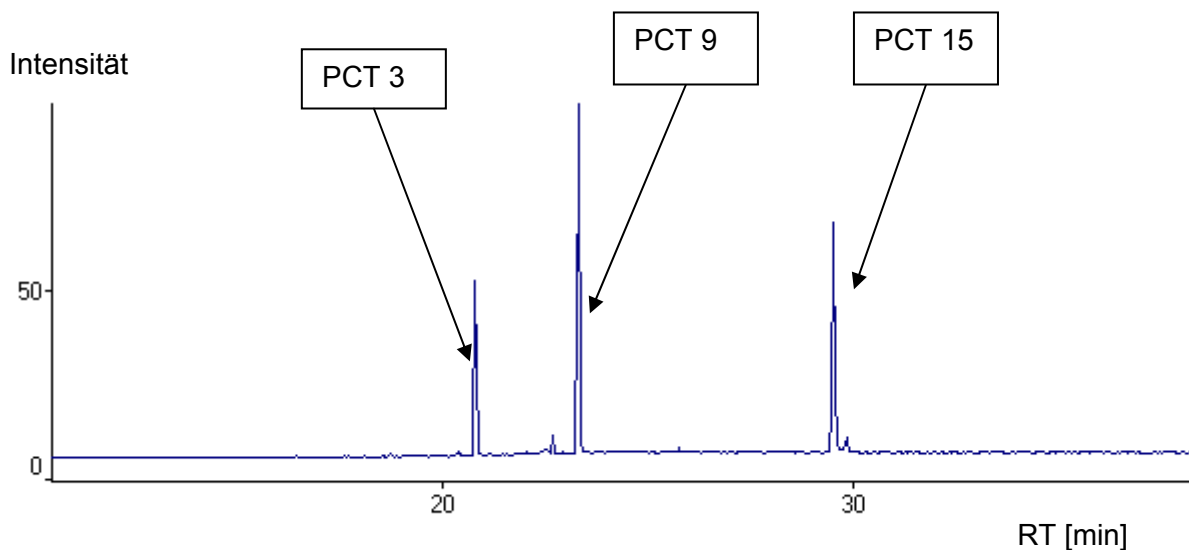


Abb. 60: GC/MS-Chromatogramm von Fraktion 2 (250 mL DCM) in SIM-Modus nach dem Auftrennungsverfahren mit Florisil (Bodenmatrix)

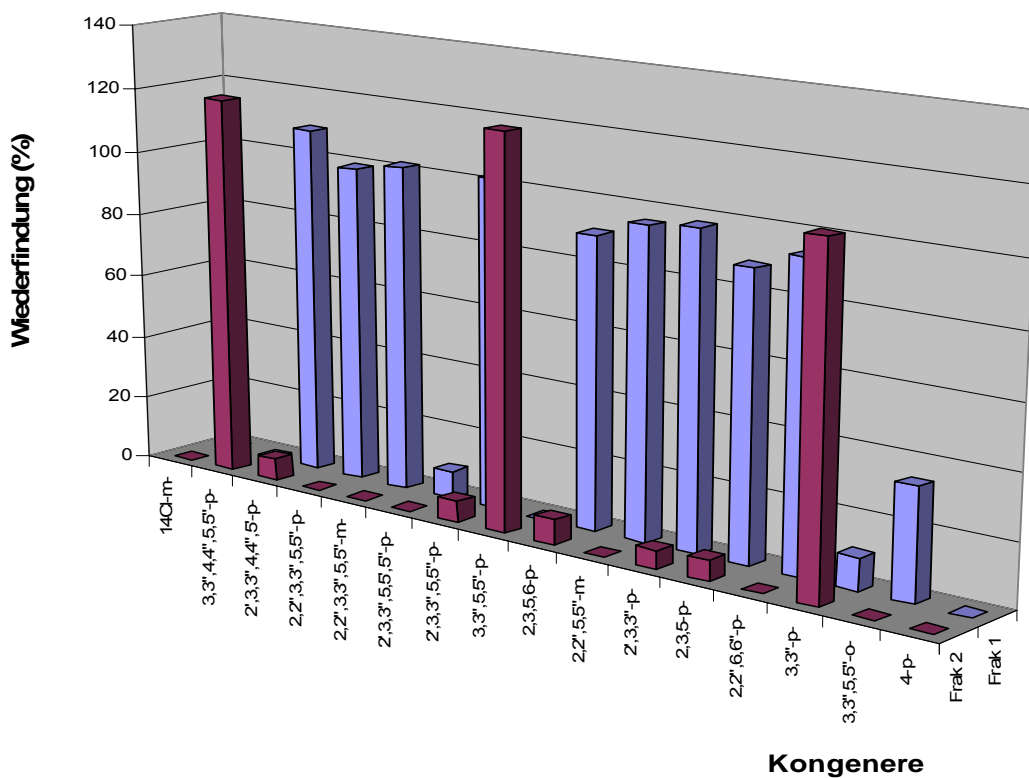


Abb. 61: Florisil, Versuch 1: Wiederfindung der PCT in der ersten Fraktion (Cylohexan : DCM (99 / 1)) und der zweiten Fraktion (DCM) (Bodenmatrix)

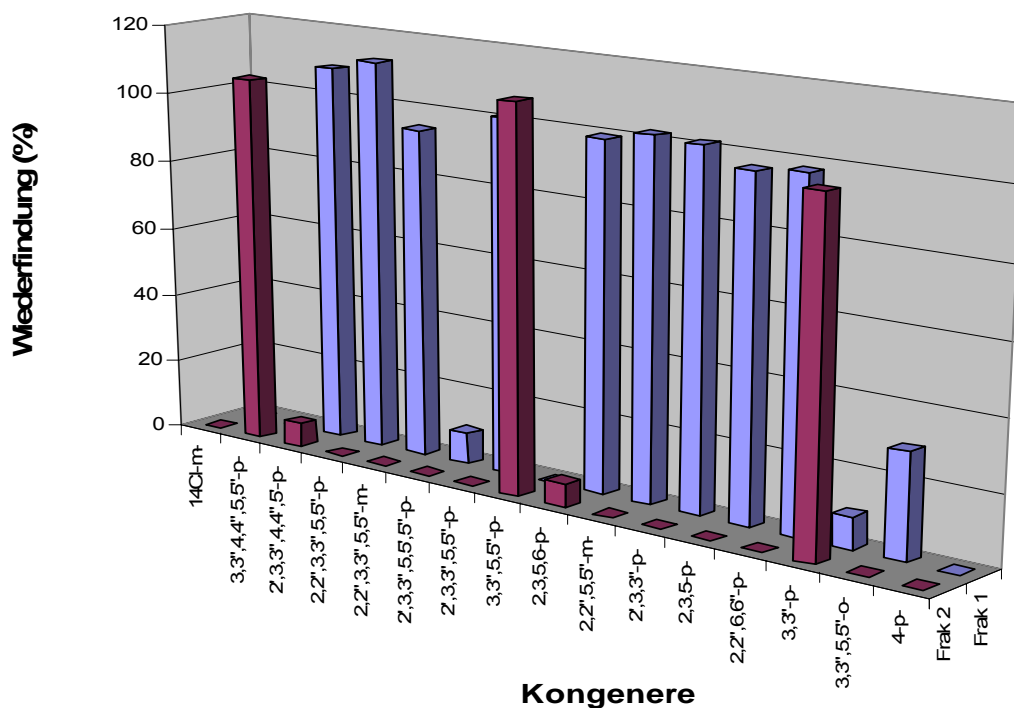


Abb. 62: Florisil, Versuch 2: Wiederfindung der PCT in der ersten Fraktion (Cylohexan : DCM (99 / 1)) und der zweiten Fraktion (DCM) (Bodenmatrix)

In der Matrix Boden konnte die Analyse der PCT mit diesem Clean-up Verfahren und anschließendem Auftrennungsverfahren vor der Quantifizierung erfolgreich durchgeführt werden. Mit dieser Matrix wurden saubere Chromatogramme von GC/MS im Scan-Modus nach dem Clean-up Verfahren erhalten. Die Chromatogramme von GC/MS im Scan-Modus werden in Abbildung 63 und 64 gezeigt.

Intensität

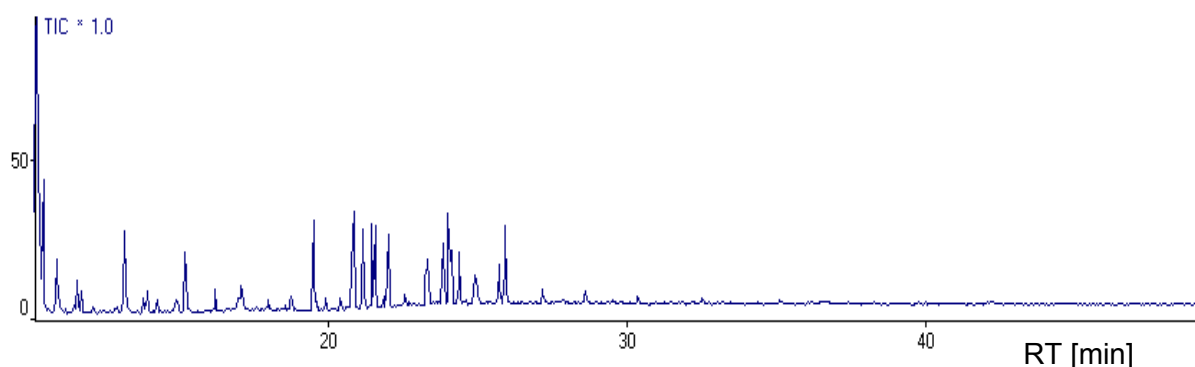


Abb. 63: Florisil: Scanlauf von der ersten Fraktion (Cyclohexan : DCM (99 / 1)) (Bodenmatrix)

Intensität

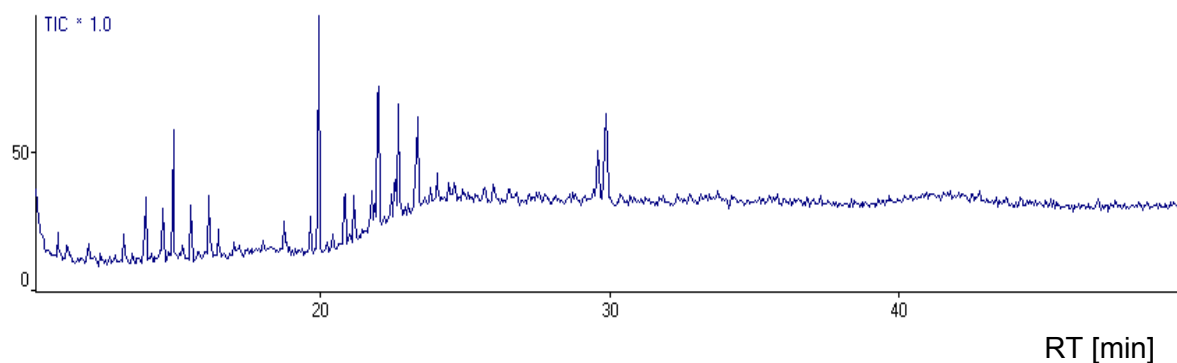


Abb. 64: Florisil: Scanlauf von der zweiten Fraktion (DCM) (Bodenmatrix)

In dieser Bodenmatrix zeigt das Chromatogramm der ersten Fraktion bei dem Scanlauf hauptsächlich die Analyte. Bei dem Scanlauf der zweiten Fraktion zeigt das Chromatogramm noch einige Bestandteile, die bei dem Clean-up Verfahren nicht komplett abgetrennt wurden.

Bei dem gesamten Clean-up Verfahren in dieser Doktorarbeit ist ein bis heute bestehendes Problem in der Analytik der PCT in der Umwelt offenbar abgeschlossen. In dieser Arbeit wurde erfolgreich eine Methode zur PCT-Quantifizierung durch eine Auswahl von bestimmten Kongeneren entwickelt. Eine Auswahl der Kongenerengruppen der PCT ermöglichte eine einfache Quantifizierung wie beispielsweise bei den PCB. Eine Auftrennung der PCT in dieser Arbeit ist durch die Anwendung des Adsorbents Florisil erfolgt. Von allen Kongeneren, die bei bestehender Quantifizierung von PCT in Proben vorkommen, ermöglicht diese Methode offenbar eine Quantifizierung von nur 56 Kongeneren (außer ortho-Grundgerüst und mono-chlorierten Kongenere). Diese Kongenere gehören zur Klasse der nicht-ortho-substituierten Terphenyle (außer Kongenere mit ortho Grundgerüst und mono-substituierten Kongeneren. Mit einer Kombination von Aluminiumoxid super-B und Kieselgel als Clean-up Verfahren können störende Substanzen bei der Quantifizierung der PCT in einigen Matrices (siehe s 38) erfolgreich entfernt werden. Diese Methode wurde bereits mit drei unterschiedlichen Matrices von Öl/Fett, Holzkohle und Boden angewendet. Daher bietet sich diese Analysenmethode für die Quantifizierung der PCT in unterschiedlichen Matrices an.

Zusammenfassung

Bis heute ist die Synthese von individuellen Kongeneren zur Analyse von Terphenylen in der Umwelt wegen fehlender kommerzieller Standards erforderlich. Einige Synthesen von ortho-substituierten Terphenylen sind durch die Suzuki-Kupplung mit dem Katalysator $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ gelungen. Die Synthese von hexachlorierten Terphenylen mit Cl-Substituenten in zwei ortho-Positionen war erfolgreich. Ebenso ist die Synthese von tetrachlorierten Terphenylen mit Substitution von vier Chloratomen in der ortho-Position möglich. Die Terphenyle, die in der vorliegende Dissertation mit Erfolg hergestellt wurden, sind 2,2'',3,3'',4,4''-Hexachlor-m-terphenyl, 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl, 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl und 2,2'',6,6''-Tetrachlor-p-terphenyl. Als Synthesebaustein wurde das Sandmeyer-Produkt 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol hergestellt.

Beim Vergleich der Spektren aus theoretischer Berechnung und Messung mit dem GC-FTIR wurde eine gute Übereinstimmung bei fünf unterschiedlichen Chlorsubstitutionen am hexachlorierten Terphenyl festgestellt. Durch die Chlorsubstitution an den aromatischen Ringen kommt es zu Winkeldrehungen am Terphenylgrundkörper. Diese konnten theoretisch berechnet und daraus eine Voraussage zur Auftrennung von ortho-substituierten coplanaren und nicht-ortho-substituierten coplanaren Terphenylen entwickelt werden.

Die bisherige Quantifizierung der PCT ist mit großer Ungenauigkeit behaftet. Deswegen ist eine Isolierung von bestimmten Kongeneren für eine Quantifizierung notwendig. Durch die entwickelte Methode können von allen möglichen 138 nicht-ortho chlorierten Kongeneren 56 Kongenere (m- und p-PCT) quantifiziert werden. Die Abtrennung nicht-ortho-chlorierter Terphenyle von ortho-chlorierten Terphenylen ist eine Voraussetzung für die Identifizierung mit GC/MS. Mittels Säulenchromatographie mit Florisil ist die Auftrennung der Kongenere aufgrund ihrer unterschiedlichen Planarität gelungen. Bei einem Vorversuch eluierten drei nicht-ortho-substituierte coplanare Terphenyle (3,3''-Dichlor-p-terphenyl, 3,3'',5,5''-Tetrachlor-p-terphenyl, 3,3'',4,4'',5,5''-Hexachlor-p-terphenyl) in der zweiten Fraktion (250 mL DCM) und die restlichen 13 Terphenyle in der ersten Fraktion (500 mL Cyclohexan : DCM (99 / 1)).

Die Modifizierung eines Clean-up Verfahrens zur Dioxinanalytik wurde in dieser Arbeit vorgenommen. Entsprechende Lösungsmittel des Verfahrens zur PCT-Analytik wurden zur Optimierung variiert. Die Säulenchromatographie erfolgte in der Reihenfolge Alumuniumoxid, Kieselgel und Alumuniumoxid. Mit dieser Modifizierung konnten störende Bestandteile aus drei Matrices (Fett/Öl, Kohle, Boden) bereits entfernt werden.

Zum Einsatz der neuen Methode zur PCT-Analytik wurden Versuche mit dem gesamtem Clean-up Verfahren und anschließender Auftrennung in nicht-ortho coplanare und ortho

coplanare Terphenylkongenere mit Hilfe von Florisil durchgeführt. Durch Dotierung von 16 Terphenylkongeneren mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad in den Matrices Boden, Fett und Holzkohle wurde die Qualität der Methode getestet. Die Wiederfindungsraten nach Clean-up mit den verschiedenen Matrices wurden zweimal bestimmt. Mit dieser Analysenmethode betrugen die Wiederfindungsraten bei nicht-ortho-chlorierten Terphenylen im Fett durchschnittlich 92% (3,3"-Dichlor-p-terphenyl), 112% (3,3",5,5"-Tetrachlor-p-terphenyl) und 110% (3,3",4,4",5,5"-Hexachlor-p-terphenyl), im Boden 101% (3,3"-Dichlor-p-terphenyl), 115% (3,3",5,5"-Tetrachlor-p-terphenyl) und 112% (3,3",4,4",5,5"-Hexachlor-p-terphenyl), in Holzkohle 70% (3,3"-Dichlor-p-terphenyl), 102% (3,3",5,5"-Tetrachlor-p-terphenyl) und 93% (3,3",4,4",5,5"-Hexachlor-p-terphenyl).

5. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] CAS (reg no: 26140-60-3): Terphenyl
- [2] G. Remberg, P. Sandra, W. Nyiry, N. Winker, A. Nikiforov (1998): Calculation of the polychlorinated terphenyl congener distribution and gas chromatographic retention behavior of selected single standards on four stationary liquid phases; *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, 404-408.
- [3] M. T. Galceran, F. J. Santos, J. Caixach, F. Ventura, J. Rivera (1993): Environmental analysis of polychlorinated terphenyls distribution in shellfish from the Ebro Delta (Mediterranean); *J. Chromatogr.* 643, 399-408.
- [4] F. J. Santos, M. T. Galceran, J. Caixach, X. Huguet, J. Rivera (1996): Characterization of polychlorinated terphenyl mixtures by high resolution gas chromatography and tandem mass spectrometry; *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 10, 1774-1780.
- [5] P. E. Fanta (1974): The Ullman Synthesis of Biaryls, Department of Chemistry, Illionis Institute of Technology, Chicago, Illinois 60616, USA, 9-21.
- [6] J. I. G Cadogan (1962): A convenient new method of aromatic arylation; *J. Chem. Soc., part III*, 4257-4258.
- [7] K. Nakatsu, J. F. Brien, H. Taub, W. J. Racy, G. C. Marks (1982): Gram quantitiy synthesis and chromatographic assessment of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl; *J. Chromatogr.* 239, 97-106.
- [8] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki (1981): The Palladium-catalyzed cross-coupling reaction of phenylboronic acid with haloarenes in the presence of bases; *Synth. Comm.* 11 (7), 513-519.
- [9] N. Miyaura, A. Suzuki (1995): Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds; *Chem. Rev.* 95, 2457-2483.
- [10] H. J. Lehmler, L. W. Robertson (2001): Synthesis of polychlorinated biphenyl (PCBs) using the Suzuki-coupling; *Chemosphere* 45, 137-143.
- [11] H. J. Lehmler, L. W. Robertson (2001): Synthesis of hydroxylated PCB metabolites with the Suzuki-coupling; *Chemosphere* 45, 1119-1127.
- [12] B. Chittim, S. Safe, L. O. Ruzo, O. Hutzinger, V. Zitko (1977): Synthesis and Spectroscopic and Gas Chromatographic Behavior of Isomeric Chlorinated Terphenyls; *J. Agric. Food Chem.* 25, 323-326.
- [13] M. Bahadir, A. Pieper, R. Vogt, H. Wichmann, J. Grunenber, H. Hopf (2003): Isomer specific synthesis using the Suzuki-coupling. Polychlorinated terphenyls as standards for environmental analysis; *Chemosphere* 50, 1151-1156.
- [14] H. Hopf, A. Carjila, L. Ernst (2007): Preparation and NMR spectroscopy of selected polychlorinated meta-terphenyls; *Clean* 35, 433-437.
- [15] M. A. Fernandez, L. M. Hernandez, M. J. Gonzalez, E. Eljarrat, J. Caixach, J. Rivera (1998): Analysis of polychlorinated terphenyls in marine samples; *Chemosphere* 14, 2941-2948.

-
- [16] J. De Boer (1999): Capillary gas chromatography for the determination of halogenated micro-contaminants; *J. Chromatogr. A.* 843, 179-198.
- [17] R. C. Hale, J. Greaves, K. Gallagher, G. G. Vadas (1990): Level chlorinated terphenyls in sediments and shellfish of an estuarine environment; *Environ. Sci. Technol.* 24, 1727-1731.
- [18] R. J. Wingender, R. M. Williams (1984): Evidence for the long-distance atmospheric transport of polychlorinated terphenyl; *Environ. Sci. Technol.* 18, 625-628.
- [19] K. Gallagher, R. C. Hale, J. Greaves, E. O. Bush, D. A. Stilwell (1993): Accumulation of polychlorinated terphenyls in aquatic biota of an estuarine Creek; *Ecotox. Environ. Safe.* 26, 302-312.
- [20] U. Seidel, E. Schweizer, F. Schweinsberg, R. Wodarz, A. W. Rettenmeier (1993): Occurance of polychlorinated terphenyls (PCTs) in indoor particulate matter; *Environ. Health Perspect.* 104, 1172-1179.
- [21] I. Watanabe, T. Yakushiji, N. Kunita (1980): Distribution difference between polychlorinated terphenyls and polychlorinated biphenyls in human tissues; *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 25, 810-815.
- [22] J. Jan, D. Josipović (1978): Polychlorinated terphenyls in hens: The behaviour of ortho-, meta-, and para-isomer; *Chemosphere* 11, 863-866.
- [23] S. T. C. Gonzalez-Barros, J. S. Lozano, M. E. A. Pinero, M. A. L. Yusti (2000): Comparison of three sorbents for clean-up of mixed aliphatic hydrocarbons, PCBs, and PCTs prior to simultaneous determination by GC-ECD/FID; *J. High Resol. Chromatogr.* 23, 401-404.
- [24] R. F. Addison, G. L. Fletcher, S. Ray, J. Doane (1972): Analysis of a chlorinated Terphenyl (Aroclor 5460) and its Deposition in Tissues of Cod (*Gadus Morhua*); *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 8, 52-60.
- [25] J. J. Pagano, R. N. Roberts, R. J. Scrudato, J. C. Chiarenzelli (1999): Identification of the polychlorinated terphenyl formulation Aroclor 5432 in the St. Lawrence River Area of Concern; *Great Lakes Research Review* 4, 18-22.
- [26] M. E. A. Pineiro, J. S. Lozano, M. A. L. Yusty, S. T. C. Gonzalez-Barros (1996): Comparison of two extraction methods for determination of PCBs and PCTs in mussels from Galicia; *Talanta* 43, 487-491.
- [27] P. G. Wester, J. De Boer, U. A. Th. Brinkman (1996): Determination of polychlorinated terphenyls in aquatic biota and sediment with gas chromatography/mass spectrometry using negative chemical ionisation; *Environ. Sci. Technol.* 30, 473-480.
- [28] J. C. Sosa-Lucero, F. A. De La Iglesia, G. H. Thomas (1973): Distribution of a Polychlorinated Terphenyl (PCT) (Aroclor 5460) in Rat Tissues and Effect on Hepatic Microsomal Mixed Function Oxidases; *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 10, 248-256.
- [29] K. D. Hassel, D. C. Holmes (1977): Polychlorinated Terphenyls (PCT) in Some British Birds; *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 17, 618-621.
- [30] A. De Kok, R. B. Geerdink, G. de Vries, U. A. Th. Brinkman (1982): An evaluation of chromatographic methods for the analysis of polychlorinated terphenyls in environmental samples; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 12, 99-122.

-
- [31] J. Caixach, J. Rivera, M. T. Galceran, F. J. Santos (1994): Homolog distributions of polychlorinated terphenyls by high-resolutions gas chromatography and high-resolution mass spectrometry; *J. Chromatogr. A.* 675, 205-211.
- [32] A. Pieper, R. Vogt, H. Wichmann, M. Bahadir (2003): Polychlorinated terphenyls (PCT)-A poorly investigated class of POPs; *Fresenius J. Anal. Chem.* 12, 503-510.
- [33] R. F. Addison, G. L. Fletcher, S. Ray, J. Doane (1972): Analysis of a chlorinated Terphenyl (Aroclor 5460) and its Deposition in Tissues of Cod (*Gadus Morhua*); *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 8, 52-60.
- [34] F. I. Onuska, K. A. Terry, S. Rokushika, H. Hatano (1990): Microbore columns vs. open tubular columns for supercritical fluid chromatography in environmental analysis: Separation of polychlorinated biphenyls and terphenyls; *J. High Resol. Chromatogr.* 13, 317-322.
- [35] R. J. Wingender, R. M. Williams (1984): Evidence for the long-distance atmospheric transport of polychlorinated terphenyls; *Environ. Sci. Technol.* 18, 625-628.
- [36] P. Korytar, P. E. G. Leonards, J. de Boer, U. A. Th. Brinkman (2005): Group separation of organohalogenated compounds by means of comprehensive two-dimensional gas chromatography; *J. Chromatogr. A.* 1086, 29-44.
- [37] H. Hagenmaier, H. Brunner, R. Haag, H. J. Kunzendorf, M. Kraft, K. Tichaczek, U. Weberruß (1987): Stand der Dioxinanalytik; *VDI Berichte Nr. 634*, 61-89.
- [38] H. Wichmann (1994): Freisetzung von PCDD, PCDF und PAK bei Fahrzeugbränden in Verkehrstunnelanlagen; Cuvillier Verlag, Göttingen, Dissertation TU-Braunschweig.
- [39] J. Ebert (1998): Untersuchungen zur Optimierung und Analytik der polybromierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane; Dissertation, TU-Braunschweig.
- [40] DIN EN 12766-3:2004 (2005): Bestimmung und Berechnung der Gehalte von polychlorierten Terphenylen (PCT) und polychlorierten Benzyltoluolen (PCBT) mittels Gaschromatographie unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD).
- [41] J. Grunenberg, H. Hopf, M. Bahadir, A. Pieper, R. Vogt, H. Wichmann (2003): Identification of individual PCT congeners using theoretical vibrational spectra; *Chem. Phys. Lett.* 366, 1-8.
- [42] A. A. Jensen, K. F. Jørgensen (1983): Polychlorinated terphenyls (PCTs) use, levels and biological effects; *Sci. Total Environ.* 27, 231-250.
- [43] R. C. Hale, C. Enos, K. Gallagher (1998): Sources and Distribution of Polychlorinated Terphenyls at a Major US Aeronautics Research Facility; *Environ. Manag.* 22, 937-945.
- [44] P. G. Wester, J. De Boer (1993): Determination of polychlorinated terphenyls in biota and sediments with gas chromatography/mass spectrometry; *Dioxine* 14, 121-124.
- [45] Environmental Protection Agency (1984): Chlorinated Terphenyls: Submission of Notice of Manufacture or Importation, Vol. 49, 59.
- [46] S. D. Kholkute, J. Rodriguez, W. R. Dukelow (1994): The effect of polybrominated biphenyl and perchlorinated terphenyls on in Vitro fertilization in the mouse; *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 26, 208-211.

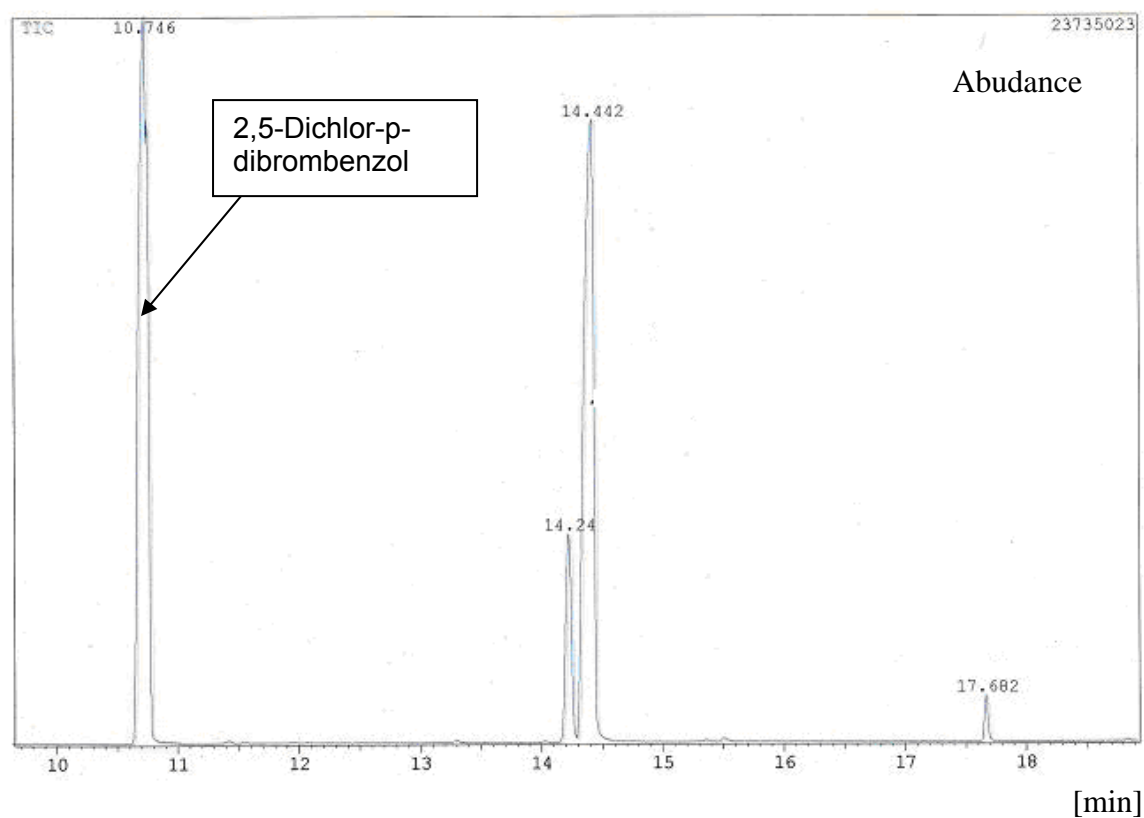
-
- [47] B. D. Leece, M. A. Denomme, S. M. A. Li, R. A. Towner, B. G. Gyorkos, B. Chittim, S. Safe (1986): Effect of Individual terphenyls and polychlorinated terphenyls on rat hepatic microsomal cytochrome P-450-dependent monooxygenase: structure-activity relationships; Arch. Toxicol. 59, 186-189.
- [48] R. H. White, M. A. Dietenberger (2001): Wood Products: Thermal Degradation and Fire, Encyclopedia of Materials: Science and Technology [S.I.], Elsevier Science Ltd. c2001, 9712-9716

Internetquelle:

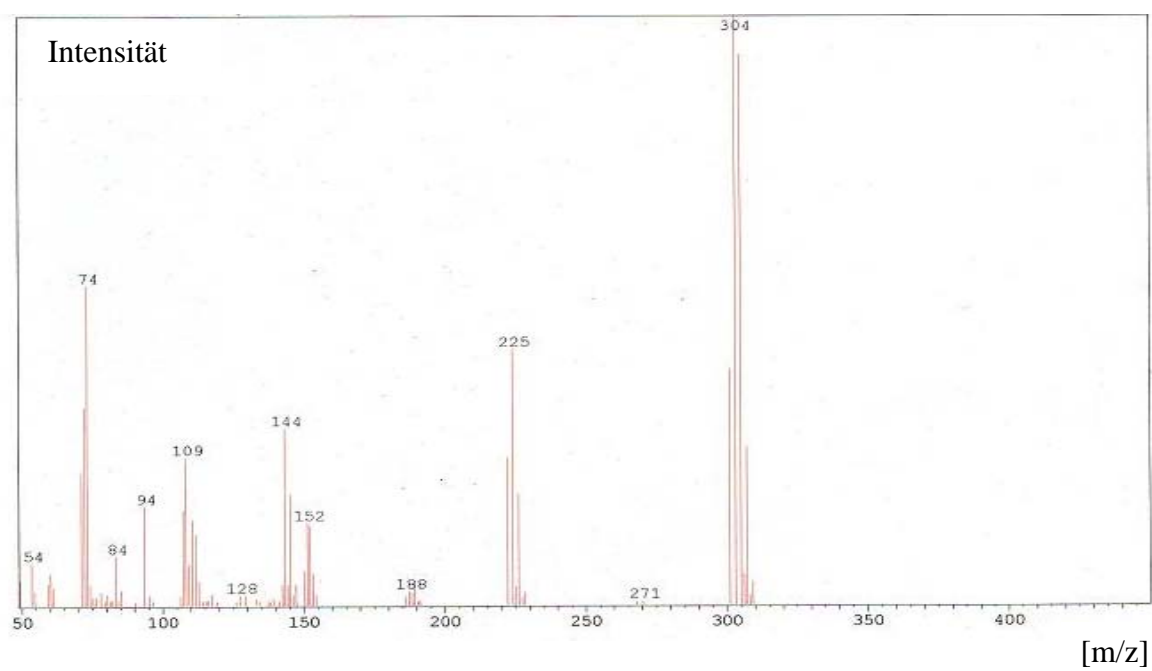
- [49] G. Filyk, Polychlorinated terphenyls (PCTs) (2002); Environment Canada. <http://www.unece.org/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2000-2003/pct.pdf>
- [50] [<http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/suzuki-coupling.shtml>]

Anhang 1: GC/MS-Daten von 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol

Anhang 1a: Chromatogramm des Rohprodukts von 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol

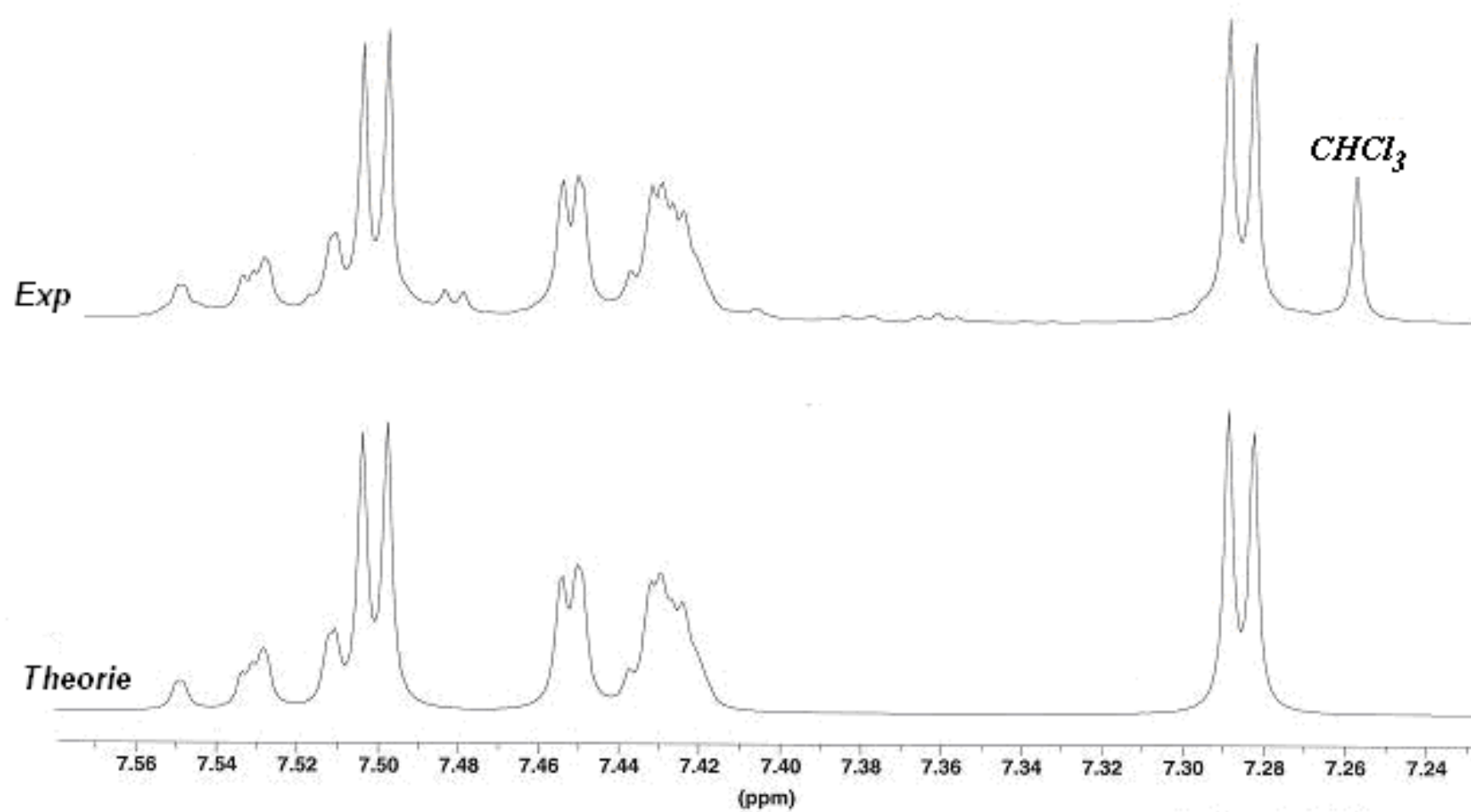


Anhang 1b: MS-Spektrum von 2,5-Dichlor-p-dibrombenzol, RT: 10,75 min

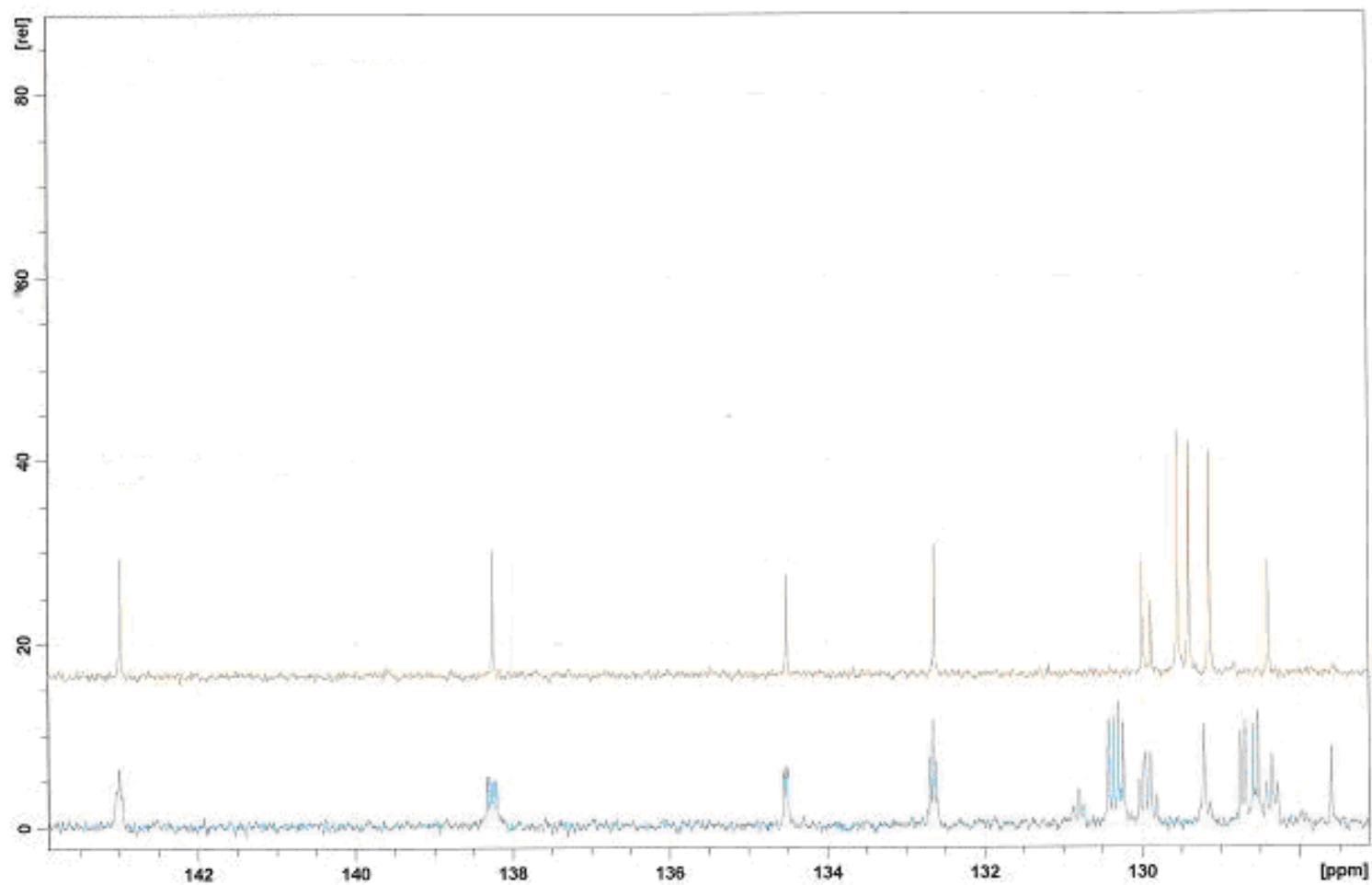


Anhang 2: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl

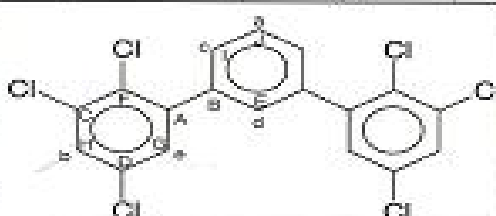
Anhang 2a: ^1H -NMR-Spektrum von 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl (oben: experimentell und unten: theoretische Berechnung)



Anhang 2b: ^{13}C -NMR-Spektrum von 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl

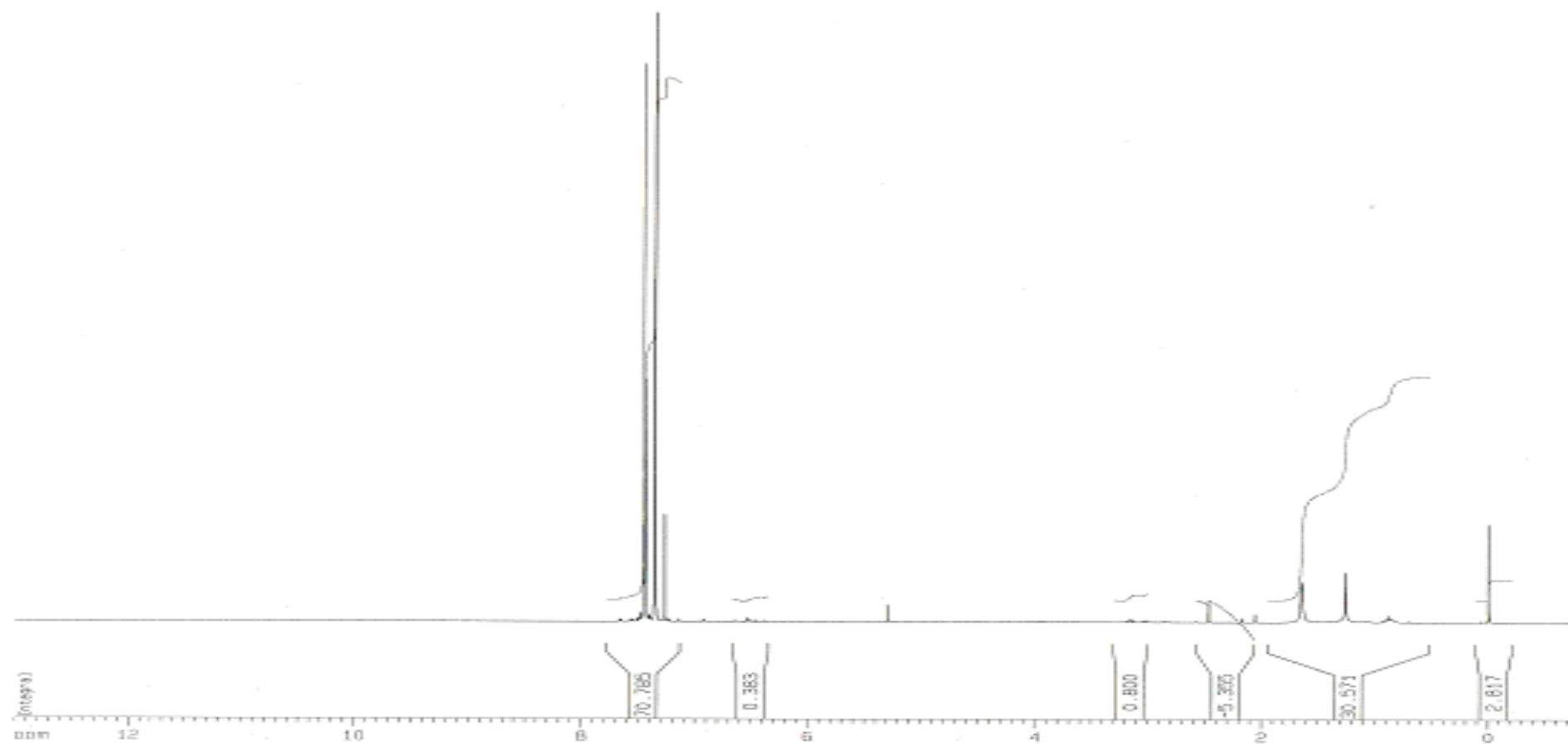


Anhang 2c: ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von 2,2'',3,3'',5,5''-Hexachlor-m-terphenyl nach theoretischer Berechnung

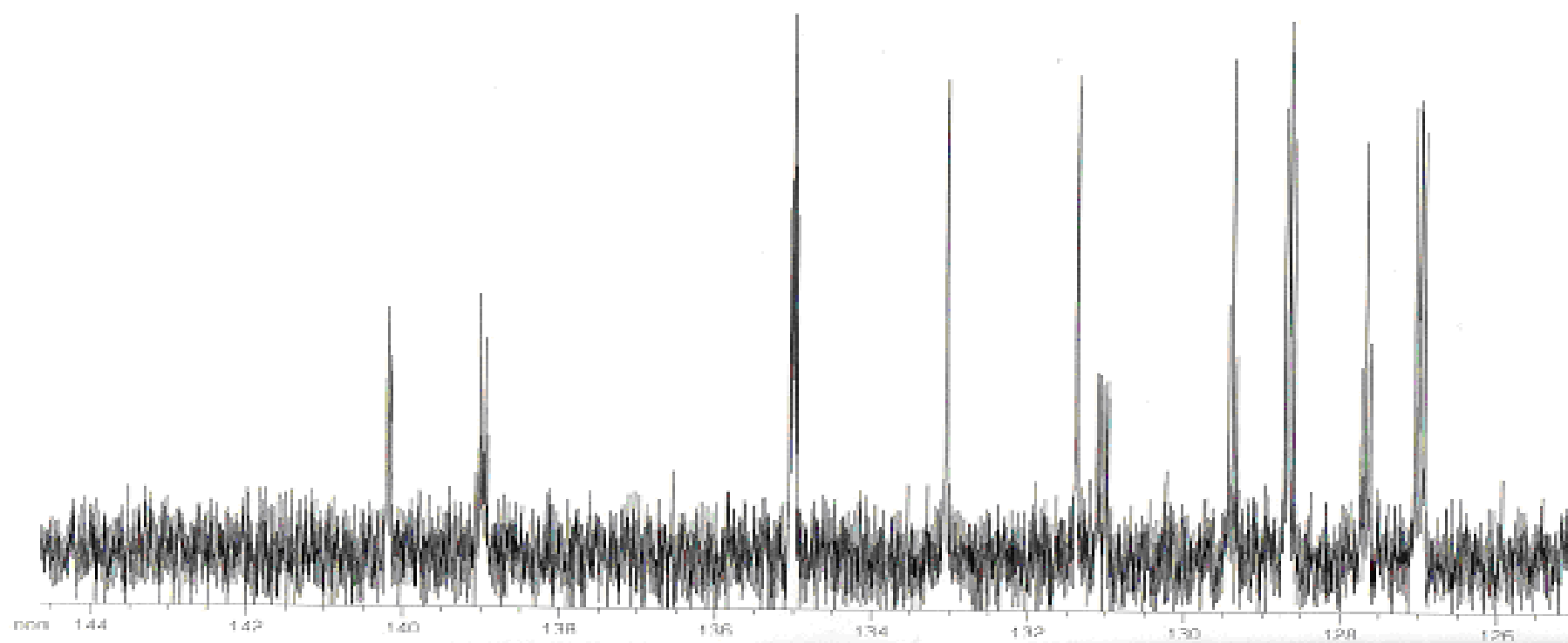
A. H. Wibowo, OC: wit74330.xls,			2,3,5-Cl6-mPCT					
Peak	δ_{C}	Intensity	DEPT-135	HSQC	HMBC	$^nJ(\text{C,H})$ /Hz	predicted ^{a)}	assignment
A	142.96	6.6	C	-	(b) c	m		C-1,1"
B	138.22	7.3	C	-	a c	"dd": 8.1, 4.2		C-1',3'
C	134.48	5.7	C	-	b (e)	"dd": 4.0, 1.5	-3.9, -1.4	C-3,3"
D	132.61	7.4	C	-	b e	dd: 4.4, 3.8	-4.5, -3.2	C-5,5"
E	129.96	6.3	CH	d	(c)			C-2'
F	129.85	4.2	C	-	b e	dd(?): ca. 9.5, 7.9	11.3, 8.3	C-2,2"
G	129.51	13.5	CH	e	b			C-6,6"
H	129.37	12.9	CH	b	a			C-4,4"
I	129.11	12.6	CH	c	(c) (d)			C-4',6'
J	128.36	6.4	CH	a	-			C-5'
Peak	δ_{H}	Intensity	$J(\text{H,H})$	Hz	<div>The inaccuracy of the values is caused by overlap of signal r with the high-frequency half of signal i in the IN-coupled ^{13}C spectrum at 100.6 MHz. The spectrum will be measured again at 50.3 MHz.</div>			
a	7.528	1	a,c	7.74				
b	7.500	2	a,d	0.56				
c	7.443	2	c,d	1.63				
d	7.424	1	b,e	2.48				
e	7.285	2	$R = 1.09\%$					
name	expno	exp	<div>a) Prediction of long-range C,H coupling constants was performed using the experimental values of benzene and chlorobenzene from L. Ernst, V. Wray, V. A. Chertkov, N. M. Sergeyev, "High-resolution proton-coupled ^{13}C NMR spectra of monosubstituted benzenes. Theoretical and empirical correlations of $J(\text{C,H})$", J. Magn. Reson. 1977, 25, 123-130. Additivity of substituent effects and a negligible influence of the phenyl substituent were assumed.</div>					
wit73440_oy	1	^1H						
	2	^{13}C						
	3	dept-135						
	4	^1H						
	5	cosy						
	6	hsqc						
	7	hmbc						
	8	^{13}C , gated dec.						
			L. Ernst, 2.6.2005					

Anhang 3: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl

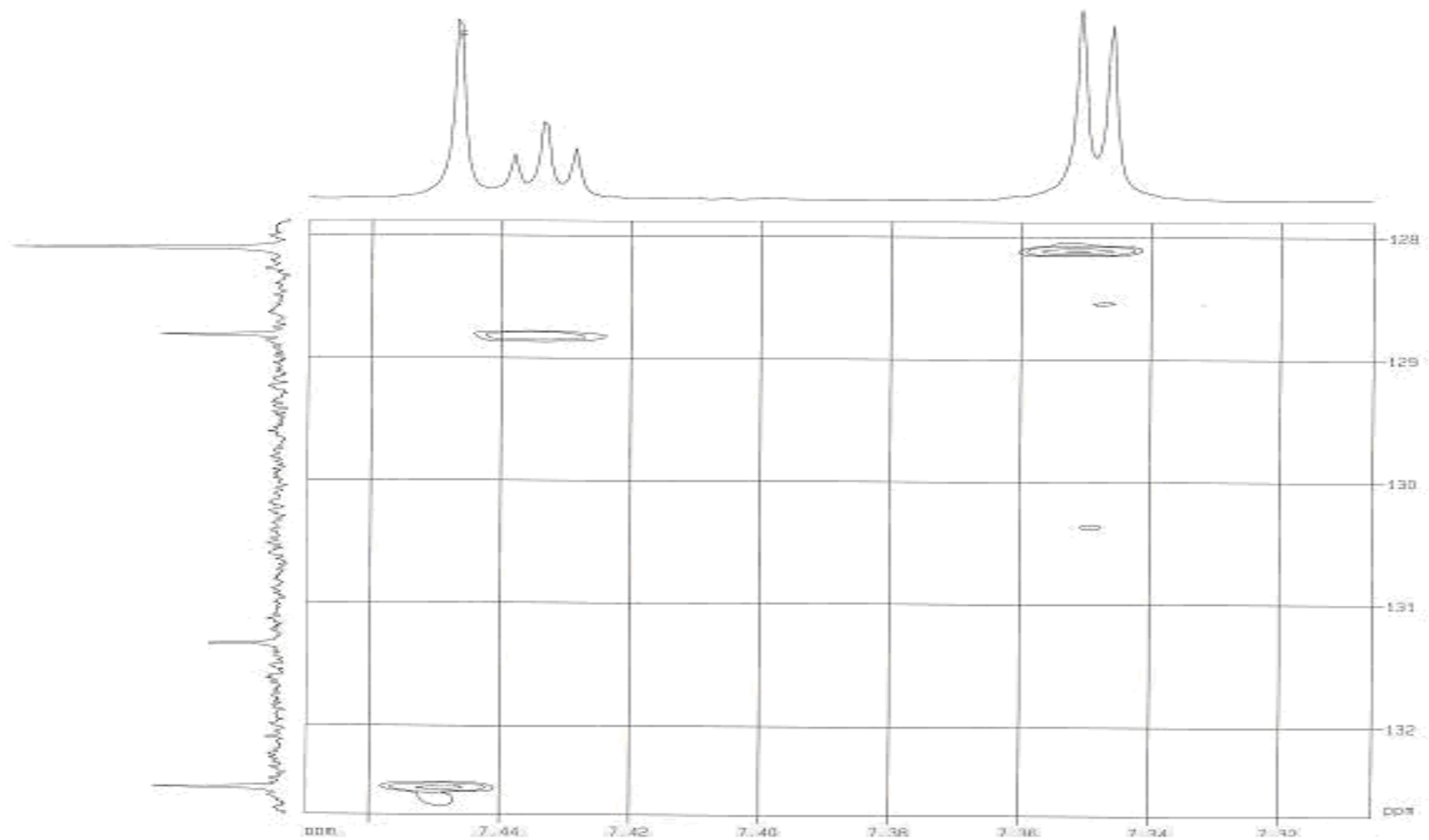
Anhang 3a: ^1H -NMR-Spektrum von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl



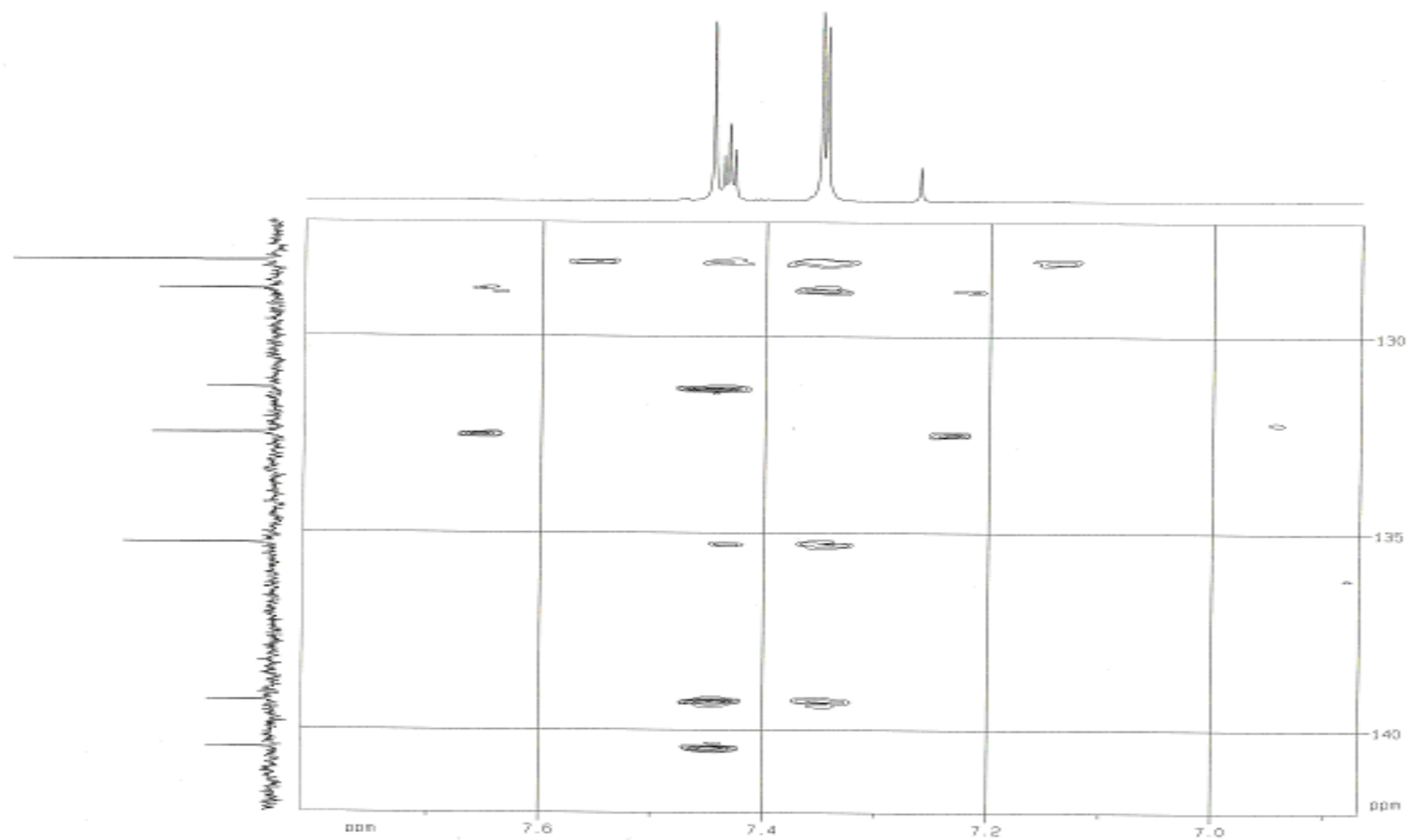
Anhang 3b: ^{13}C -NMR Spektrum von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl



Anhang 3c: H,C-HSQC Spektrum von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl

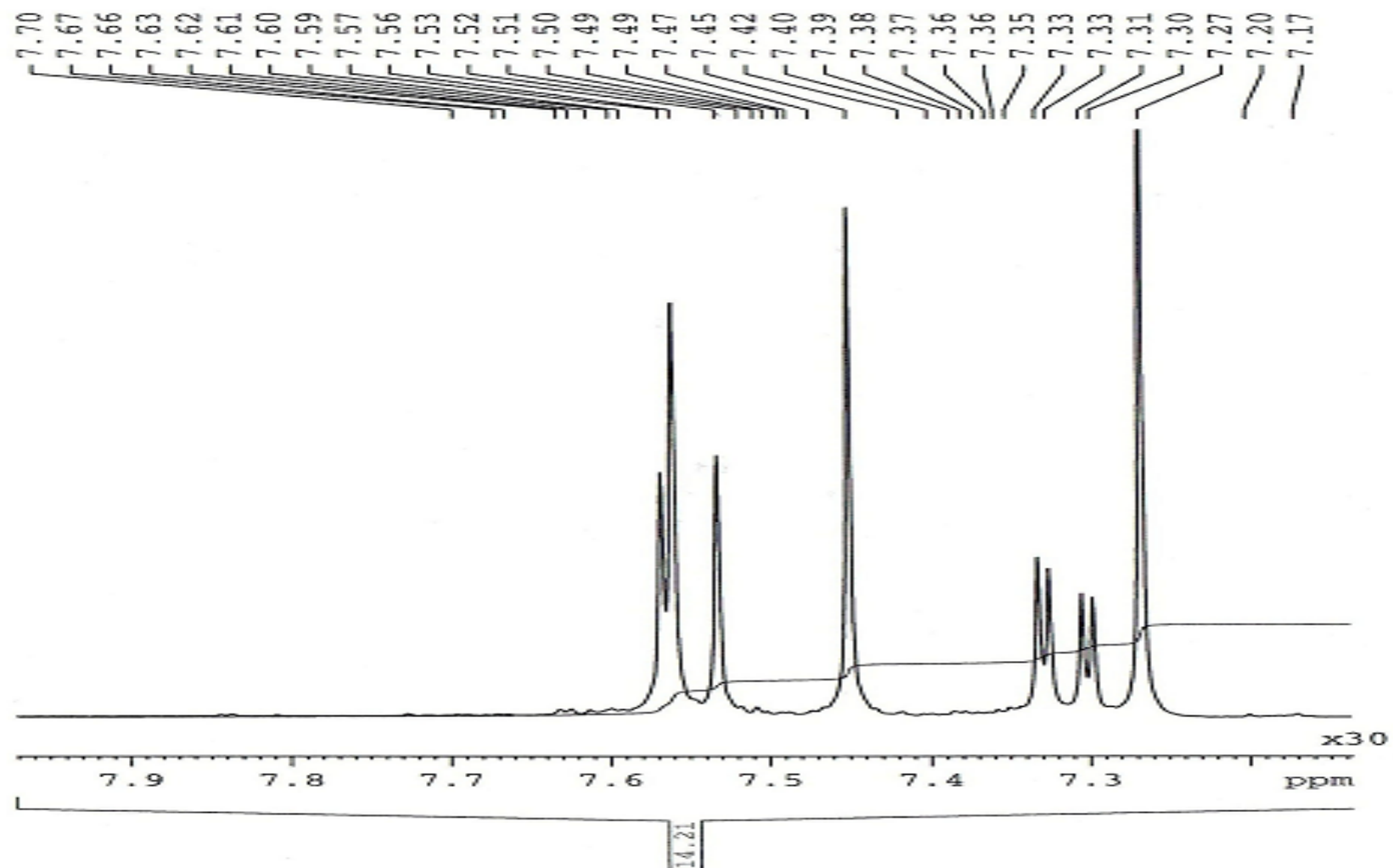


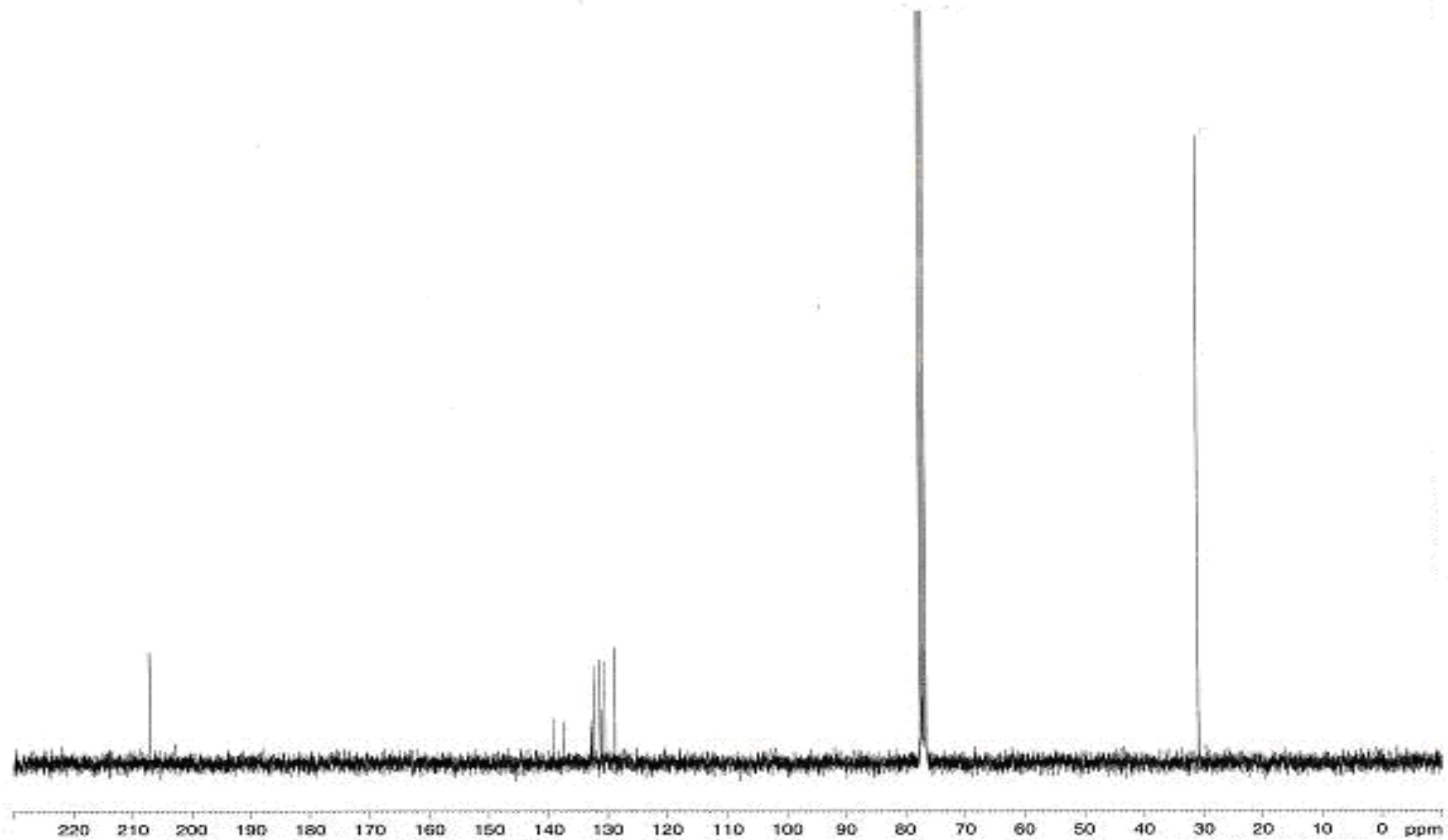
Anhang 3d: H,C-HMBC Spektren von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl



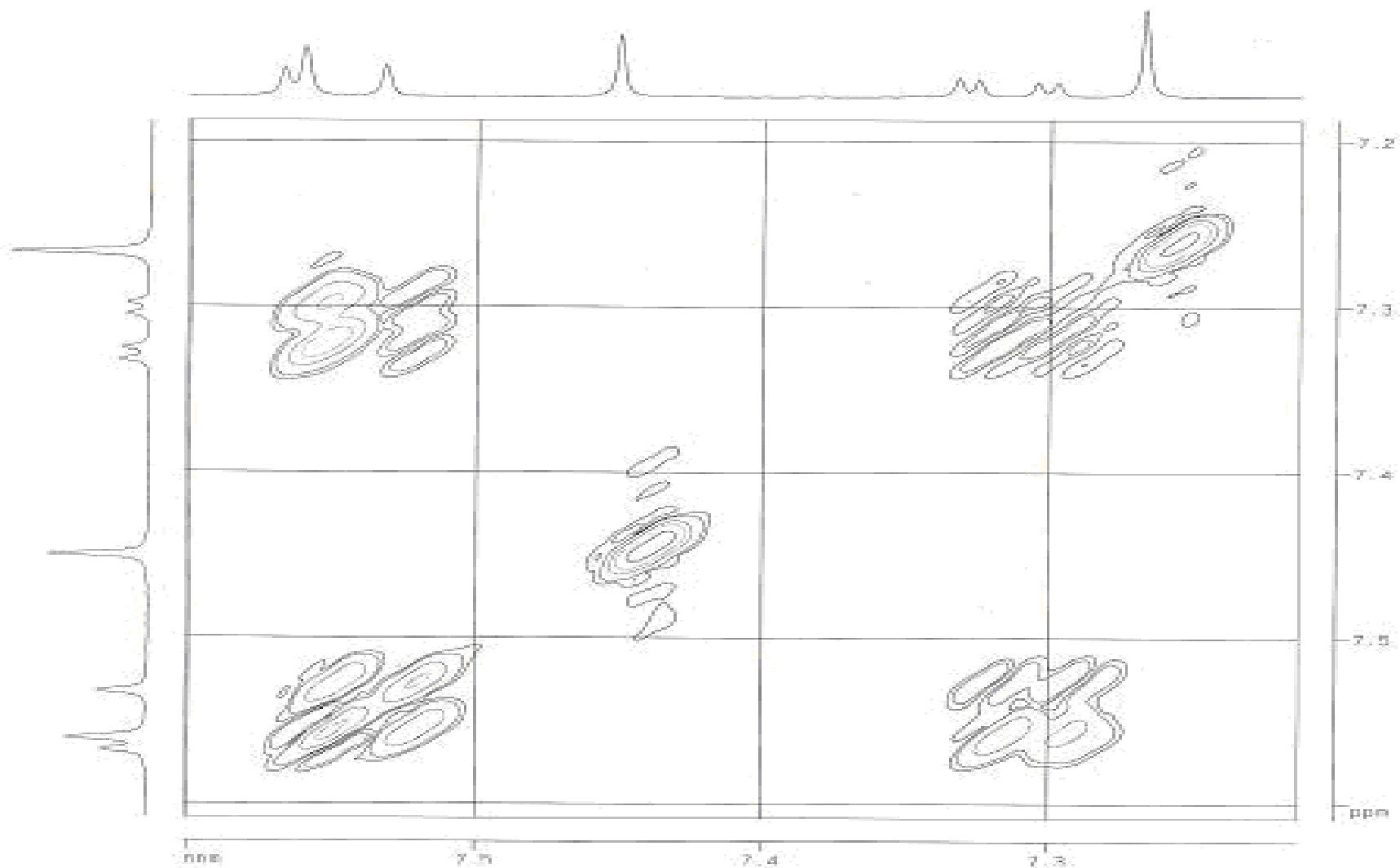
Anhang 4: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl

Anhang 4a: ^1H -NMR-Spektrum von 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl

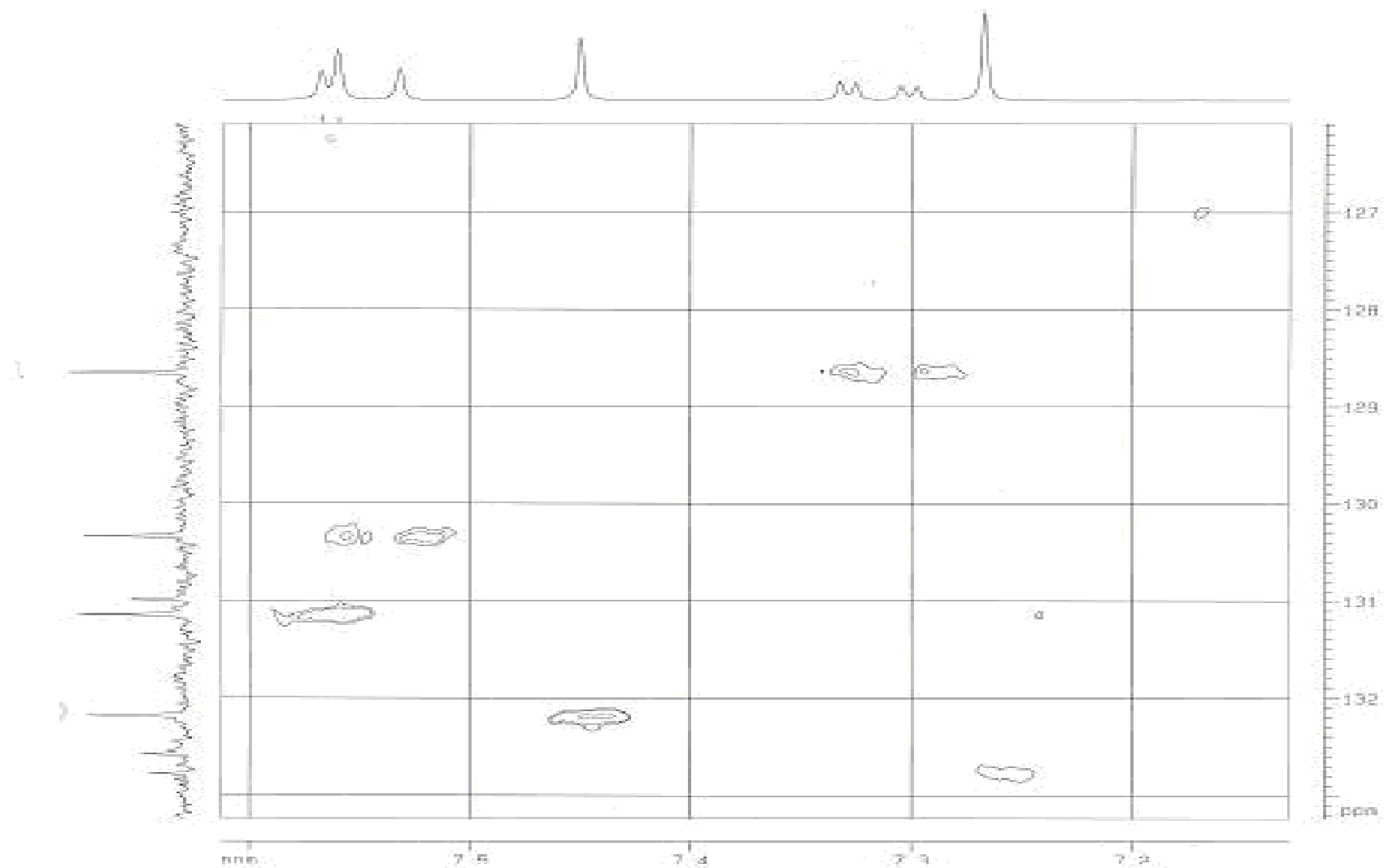




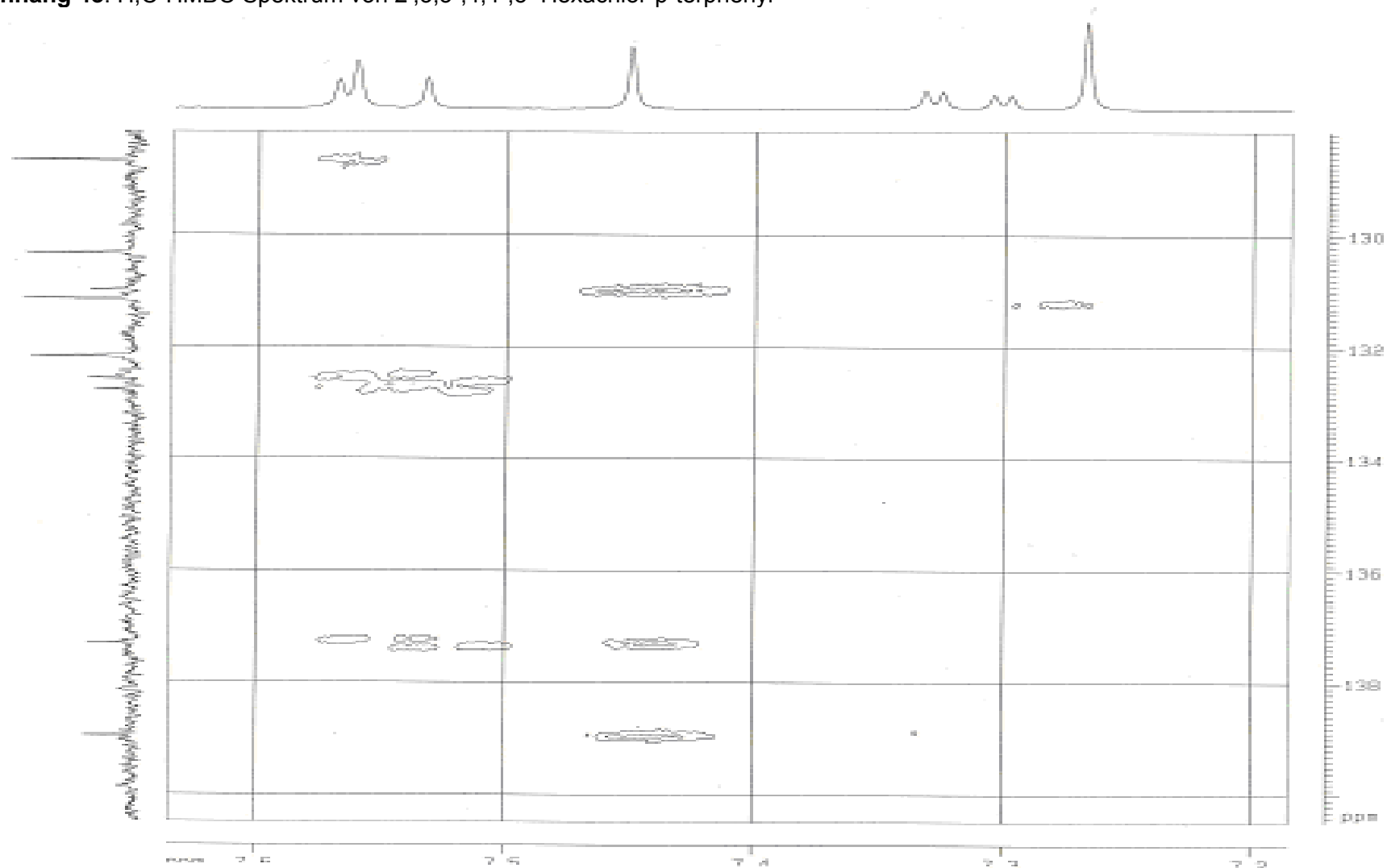
Anhang 4c: H,H-COSY Spektrum von , 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl



Anhang 4d: H,C-HSQC Spektrum von 2',3,3",4,4",5'-Hexachlor-p-terphenyl

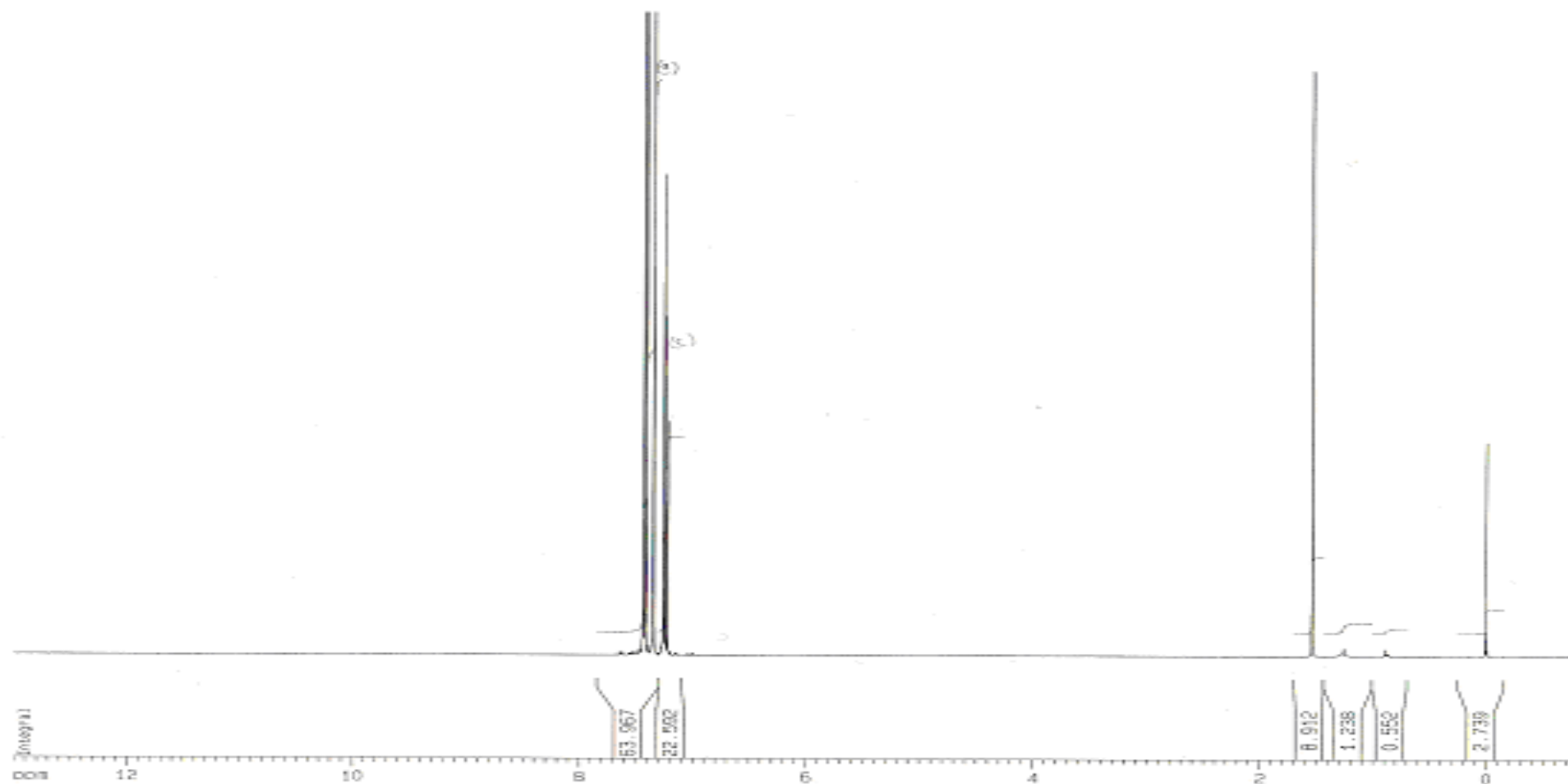


Anhang 4e: H,C-HMBC Spektrum von 2',3,3'',4,4'',5'-Hexachlor-p-terphenyl

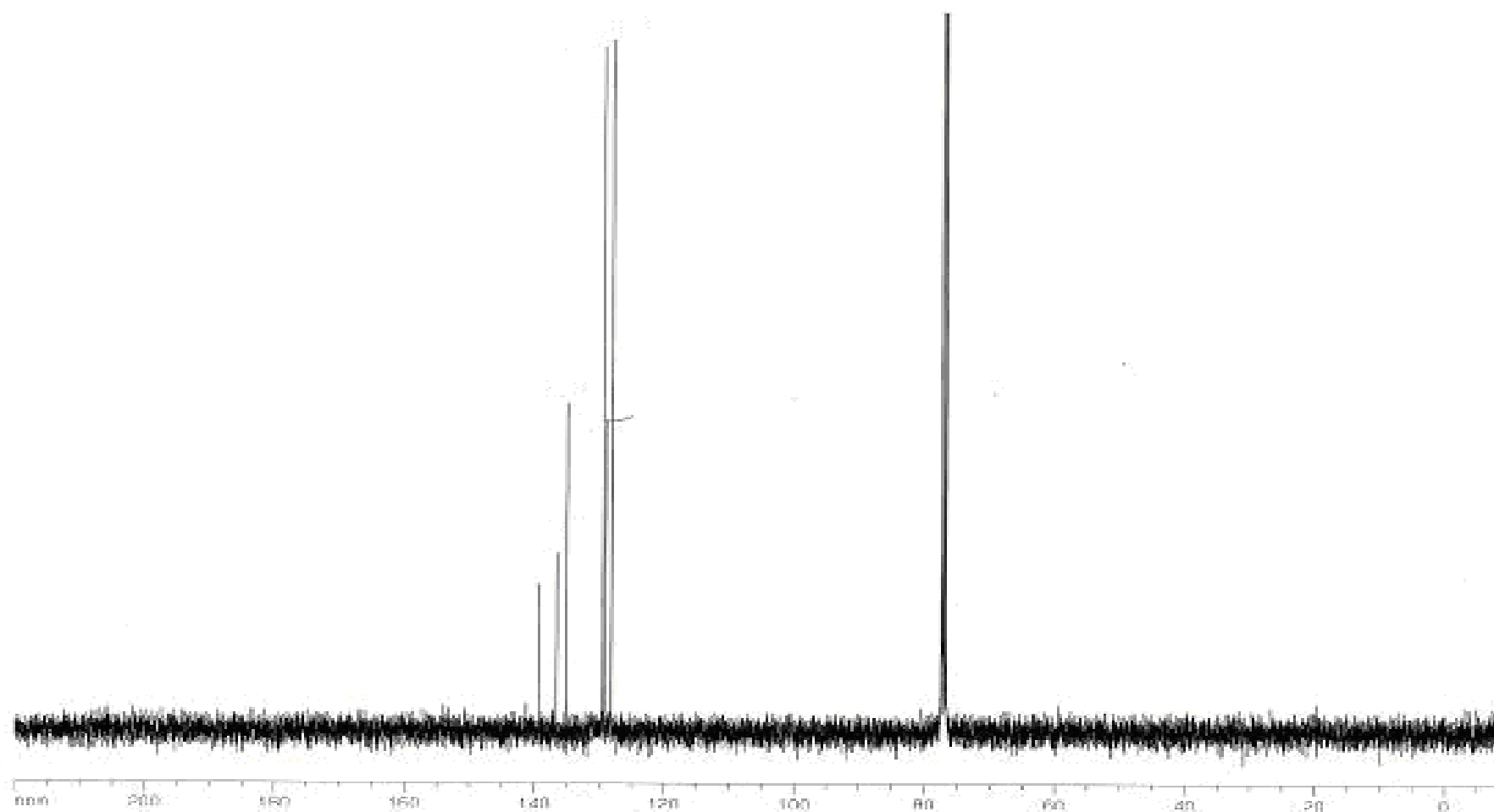


Anhang 5: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 2,2'',6,6''-Hexachlor-p-terphenyl

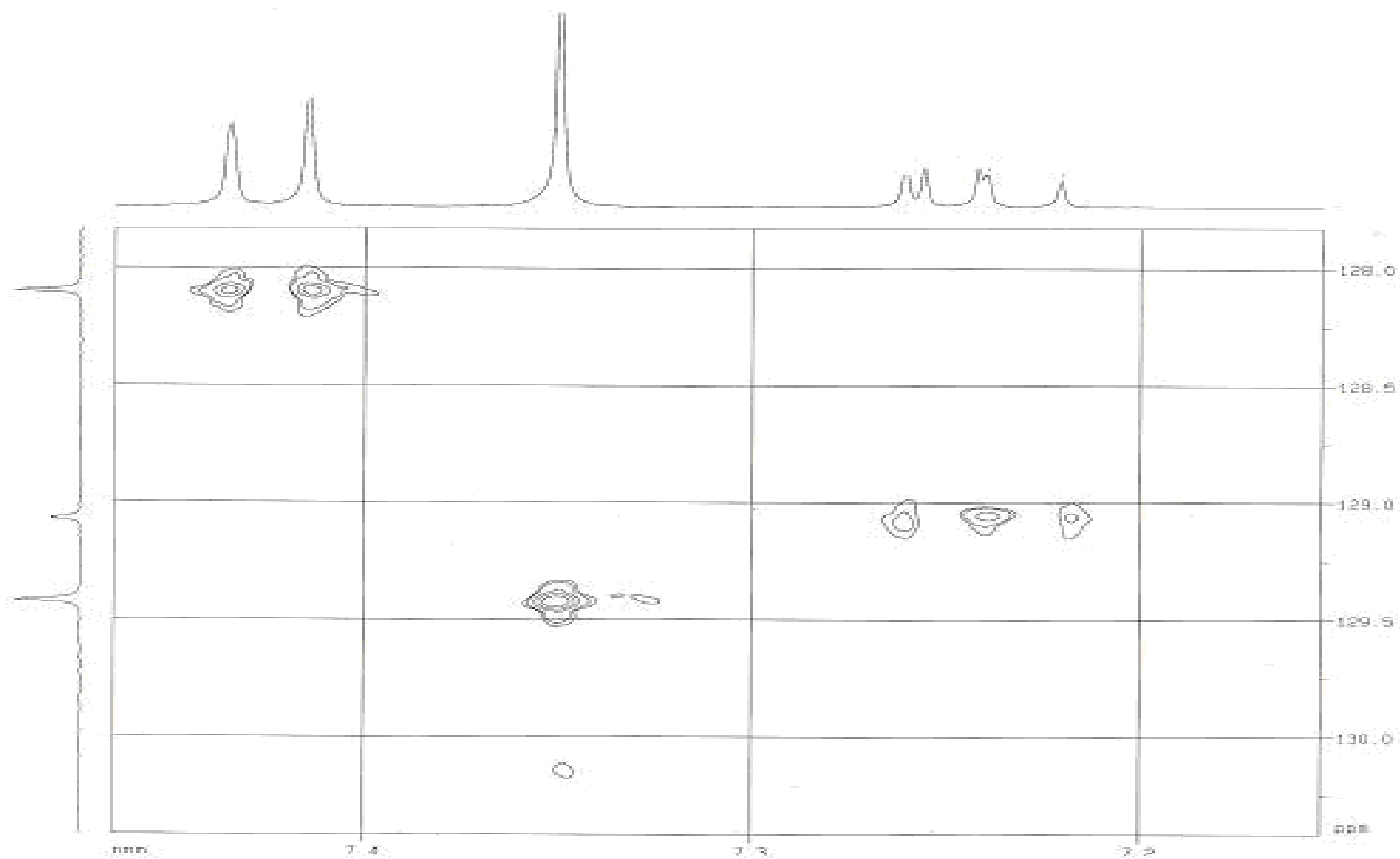
Anhang 5a: ^1H -NMR-Spektrum von 2,2'',6,6''-Hexachlor-p-terphenyl



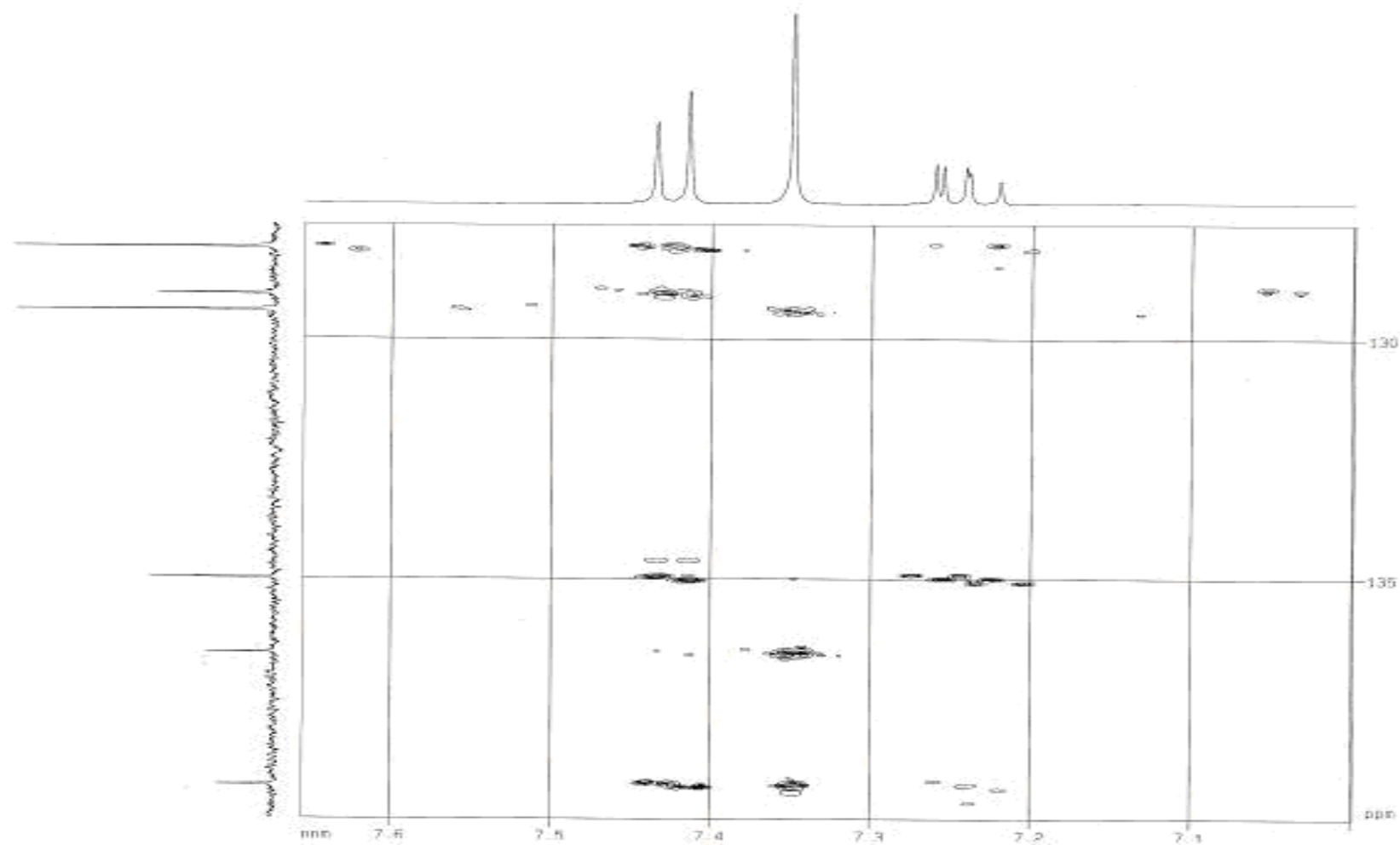
Anhang 5b: ^{13}C -NMR Spektrum von 2,2'',6,6''-Hexachlor-p-terphenyl



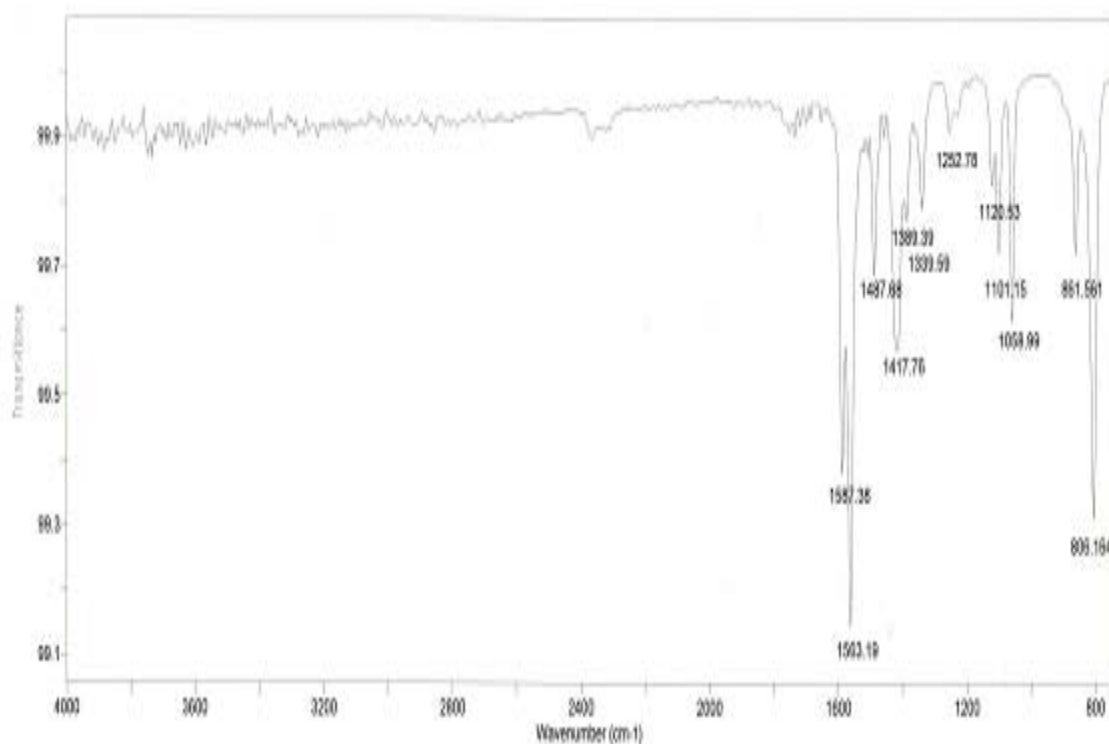
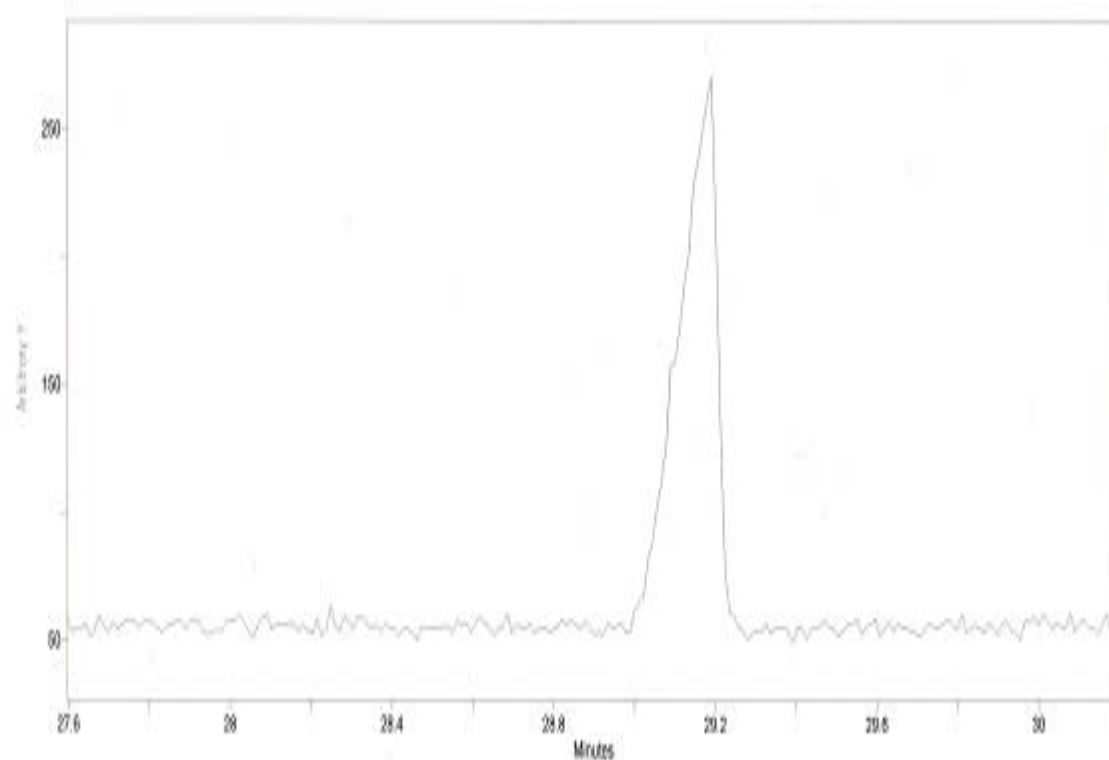
Anhang 5c: H,C-HSQC Spektrum von 2,2'',6,6''-Hexachlor-p-terphenyl



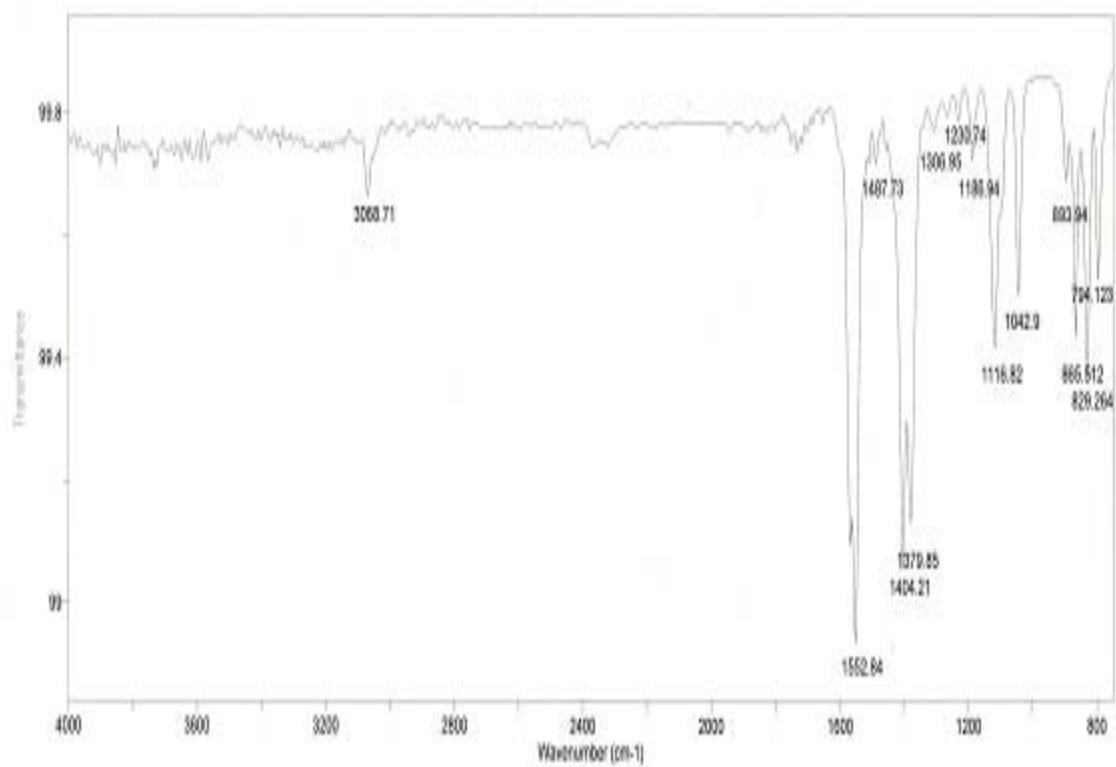
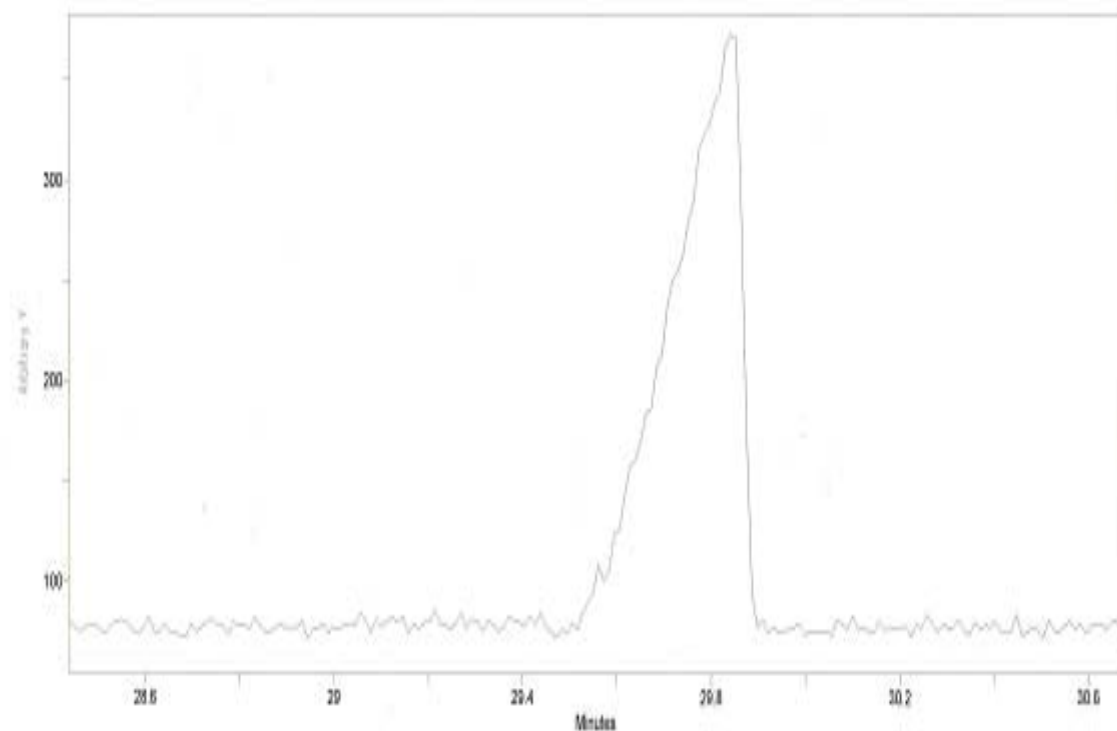
Anhang 5d: H,C-HMBC Spektrum von 2,2'',6,6''-Hexachlor-p-terphenyl



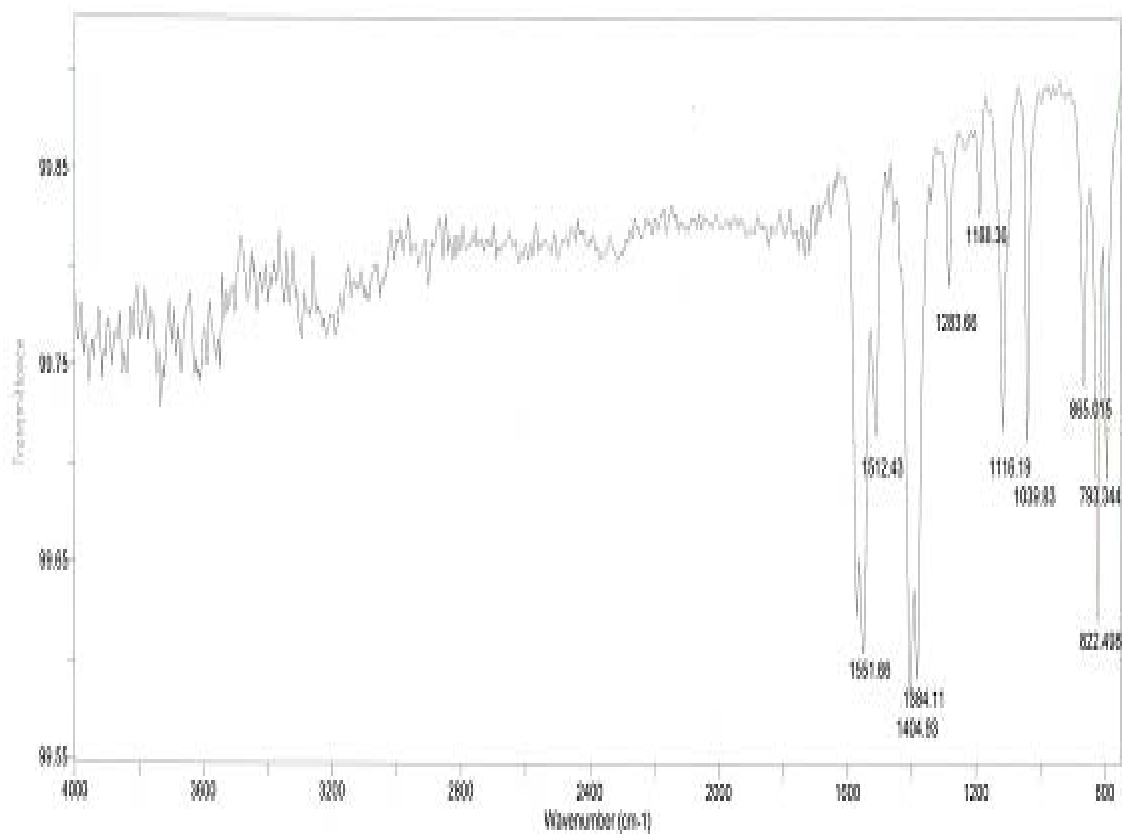
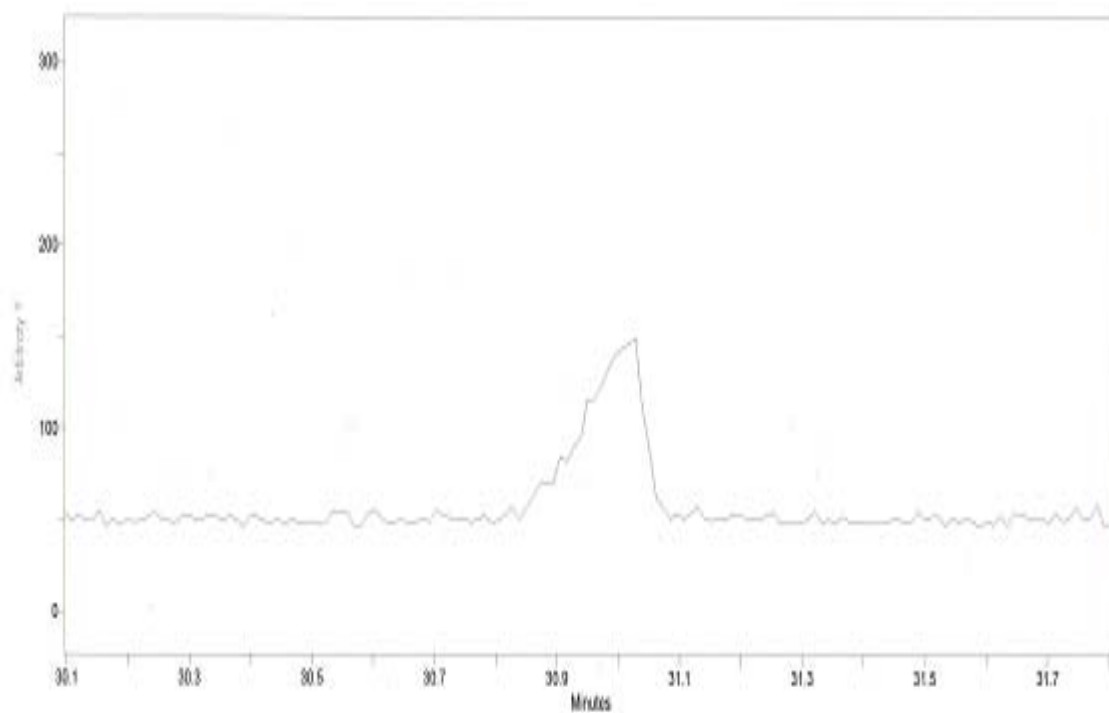
Anhang 6: GC-Chromatogramm (oben) und FTIR-Spektren (unten) von 2',3,3'',5,5',5''-Hexachlor-p-terphenyl



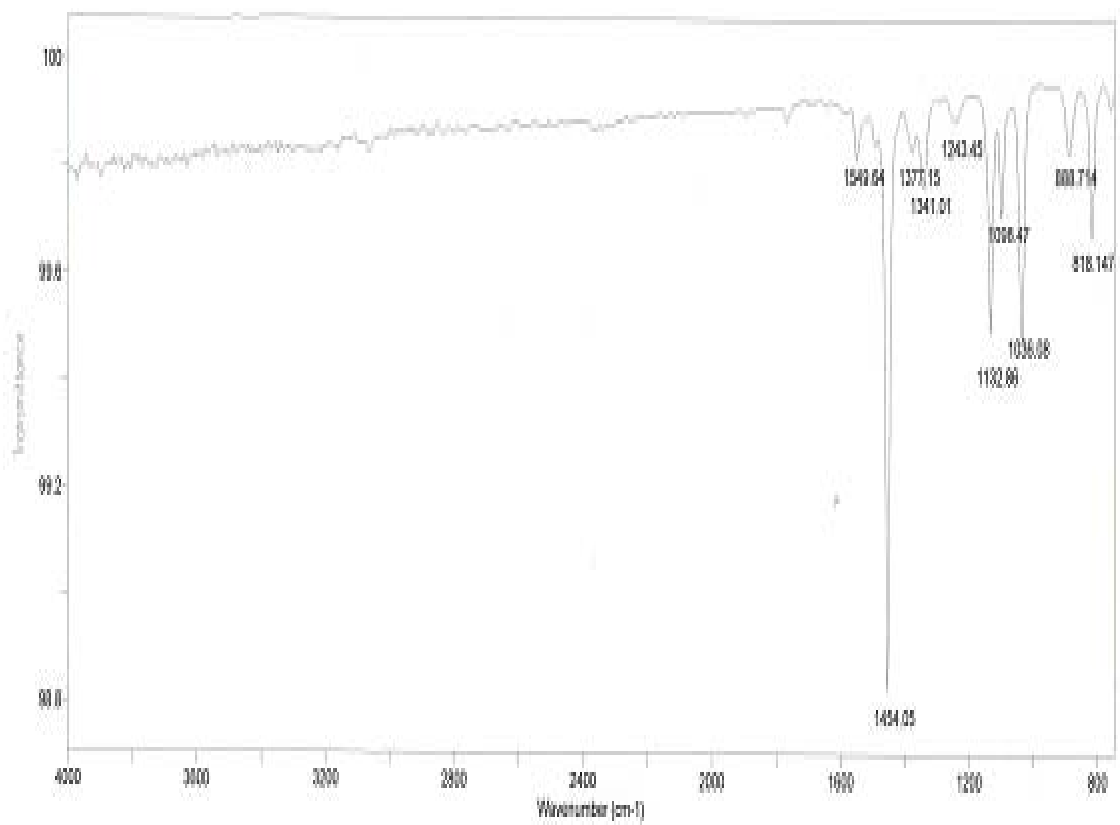
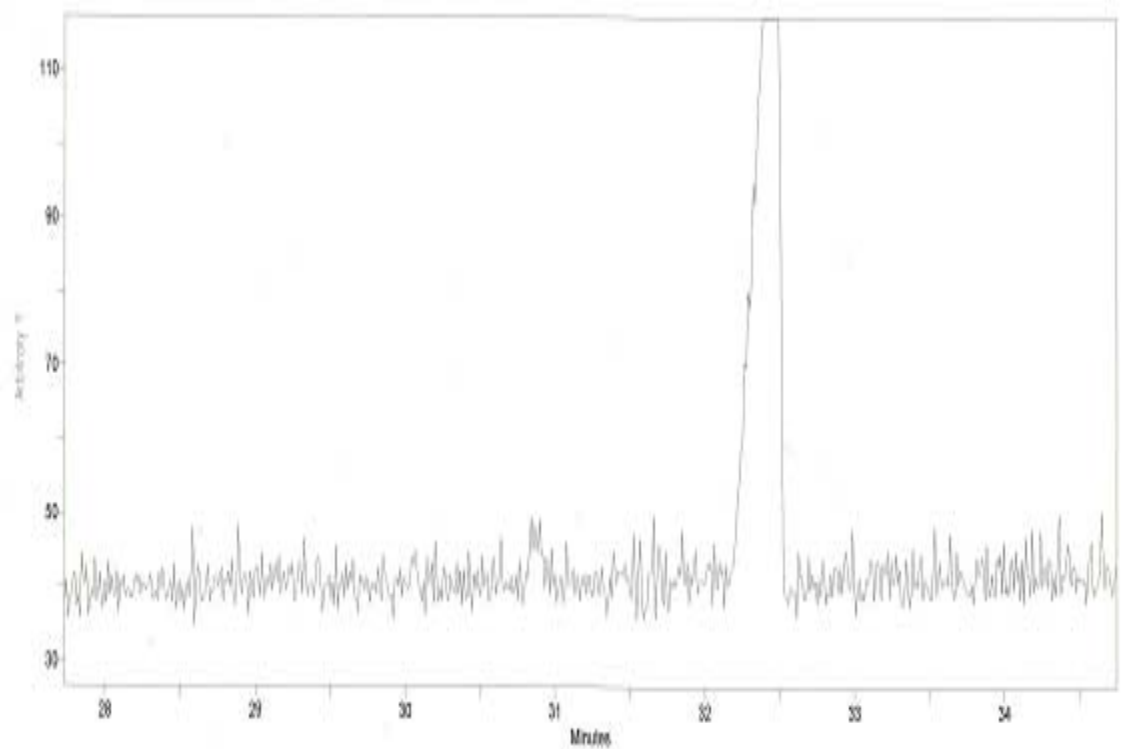
Anhang 7: GC-Chromatogramm (oben) und FTIR-Spektren (unten) von 2,2",3,3",5,5"-Hexachlor-m-terphenyl



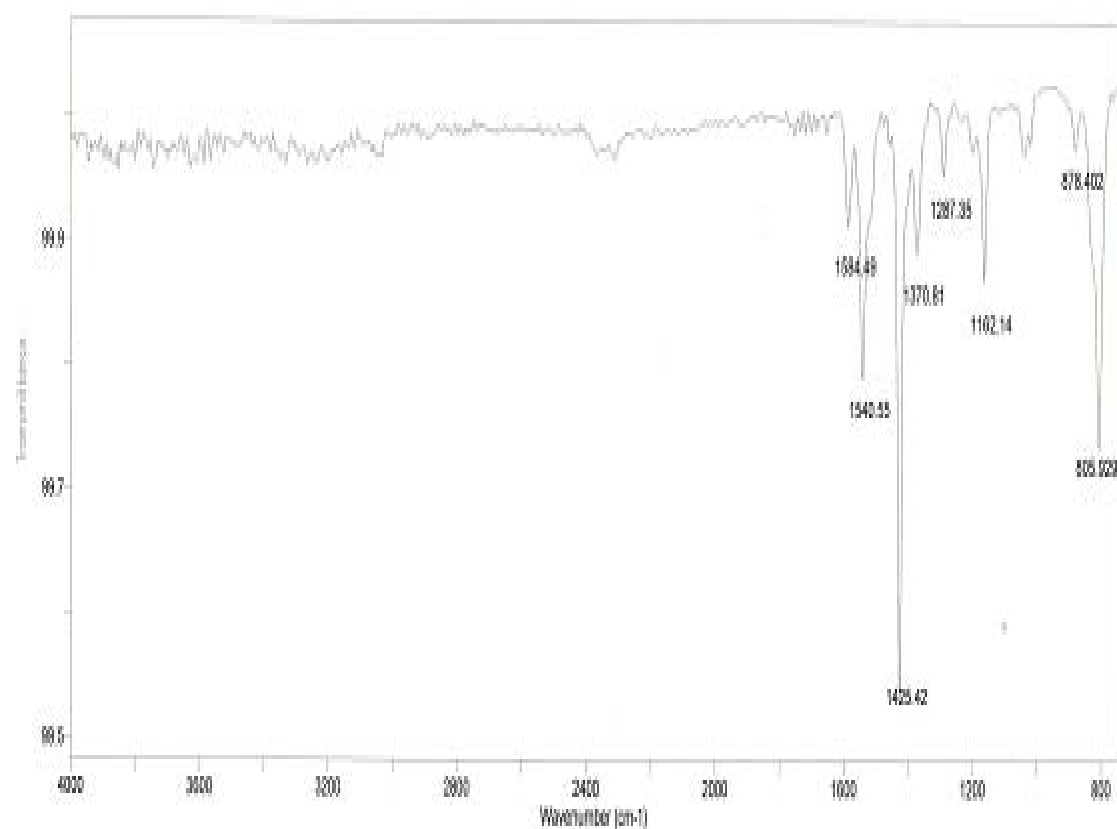
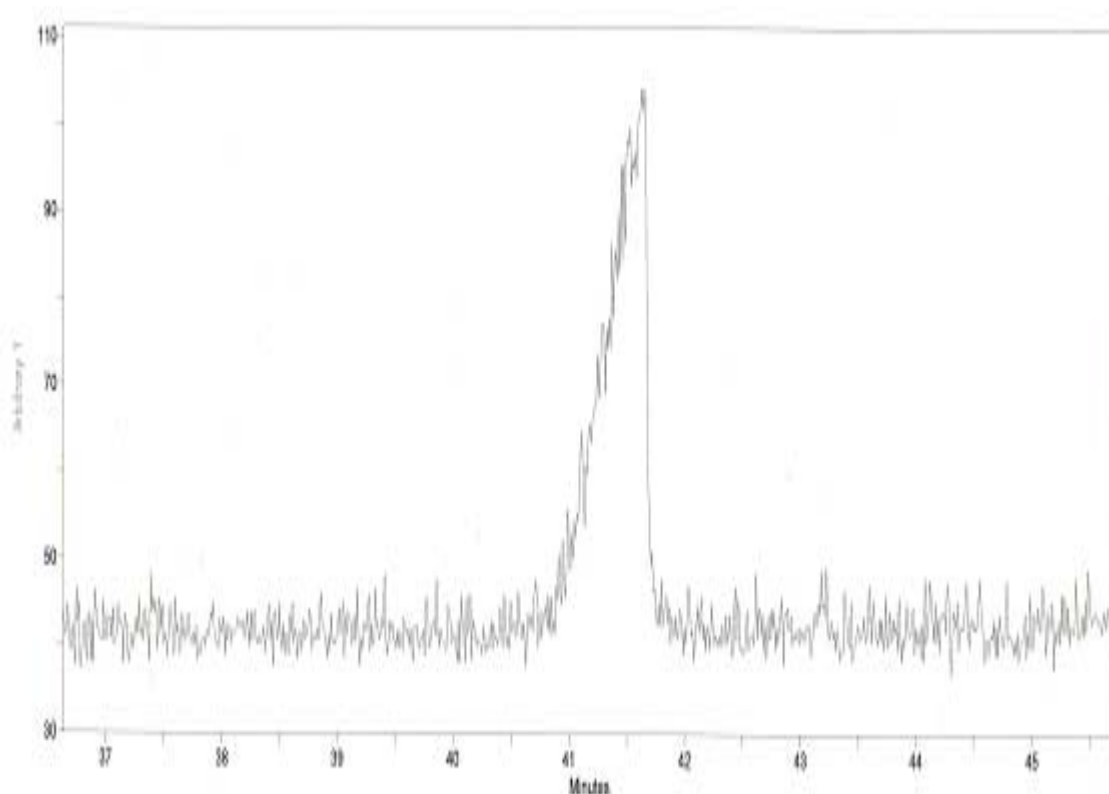
Anhang 8: GC-Chromatogramm (oben) und FTIR-Spektren (unten) von 2,2",3,3",5,5"-Hexachlor-p-terphenyl



Anhang 9: GC-Chromatogramm (oben) und FTIR-Spektren (unten) von 2',3,3",4,4",5'-Hexachlor-p-terphenyl



Anhang 10: GC-Chromatogramm (oben) und FTIR-Spektren (unten) von 2',3,3",4,4",5'-Hexachlor-p-terphenyl



LEBENS LAUF

Personal Daten:

Familienname : Wibowo
Vorname : Atmanto Heru
Geburtort/datum : Wonosobo, 13. August 1974
e-Mail : aheruwibowo@yahoo.com, ah.wibowo@tu-bs.de
Staatsangehörigkeit : Indonesisch
Familienzustand : verheiratet

Haupt-/Nebenstudium und Kurs

1992-1998 : Chemiestudium (Bachelor) am Chemie Departement,
Gadjah Mada Universität, Yogyakarta, Indonesien
1998-2001 : Masterstudium im Fachgebiet der analytischen Chemie,
Chemie Departement, Gadjah Mada Universität,
Yogyakarta, Indonesien
1998-2001 : Englisch, katholische-Sanata Dharma Universität,
Yogyakarta, Indonesien
04/2003–10/2003 : Deutsch, Göthe-Institut, Jakarta, Indonesien
04/2004–09/2004 : Deutsch, Göthe-Institut, Göttingen, Deutschland
2004–heute : Promotion am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik,
TU-Braunschweig

Stipendium:

1996-1998 : Stipendium für gute akademische Leistung, PPA (Bachelor)
1998-2001 : Development for undergraduate education, DUE (Masterstudium)
2004-2008 : Deutscher Akademischer Austausch-dienst, DAAD (Doktorand)

Tätigkeiten:

2001-2003 : Junior Dozent/Forscher/Studentenbetreuer im Fachgebiet der
analytischen Chemie, Chemistry Department, Fakultät für
Mathematik und Naturwissenschaft, Sebelas Maret Universität,
Indonesien
04/2008-heute : Hilfswissenschaftler am Institut für Ökologische Chemie und
Abfallanalytik, TU-Braunschweig

